



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547927_0028

EXISTENZBEREICH UND MODULATION
EINER OSZILLIERENDEN REAKTION:
CO-Oxidation am Pt(100)-Kontakt

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Robert J. Schwankner
aus Traunstein
Dezember 1985

Berichterstatter: 1. Prof.Dr. G. Ertl
2. Prof.Dr. H. Knözinger

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1986

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1983 bis Dezember 1985 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Ertl bin ich für die Anregung zu und die Diskussion dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Die von ihm maßgeblich bestimmte Arbeitsatmosphäre sowie sein stetes Interesse haben sehr zum zügigen Fortgang der Experimente beigetragen.

Ferner schulde ich Dank Herrn Dr. J. Behm, Herrn Dr. M.P. Cox und Herrn Dr. R. Imbihl für die Einführung in die Grundzüge der UHV-Experimentiertechnik.

Herzlicher Dank gilt des weiteren meinem Studienkollegen M. Eismuth für die freundschaftliche Zusammenarbeit und seine in Fragen der Software oft bewiesene Hilfsbereitschaft.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Institutswerkstatt sowie des Elektronik-Labors, namentlich Herrn H. Herz und den Mitarbeitern des Kristall-Labors am Physik-Department der TUM, bin ich für die gewährte Hilfe beim Aufbau der Experimente dankbar.

Für die zeitraubende Anfertigung des Typoskripts bedanke ich mich bei Frau E. Nebes, Deutsches Museum München und Frau M. Drexel, Traunstein.

Herr Prof. Dr. P. Norton (Chalk River, Kanada) stellte freundlicherweise einen Pt (100)-Kristall zur Verfügung.

Dankbar hervorheben möchte ich die großzügige Gewährung eines Promotionsstipendiums der Stiftung "Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie", welches erst die Voraussetzung zur zügigen Durchführung der vorliegenden Arbeit geschaffen hat.

Für meine Mutter

"Chemie ist ein Handwerk ..."

Otto Hönigschmid (1878 - 1945)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelles	5
2.1 Versuchsanordnung	5
2.2 Gaseinlaßsystem	6
2.3 Δp -Meßsystem	8
2.4 Scanning-LEED	12
3. Einstellung stabiler Oszillationen	16
3.1 Präparation der Platineinkristallprobe	16
3.2 Einstellverhalten isothermer Oszillationen	18
3.3 Einfluß weiterer Oberflächenspezies	22
3.4 Fremdgaseinfluß	24
3.4.1 Reaktanden	24
3.4.2 Einfluß von Wasserstoff	25
4. Existenzbereich der autonomen Oszillationen	33
4.1 Kinetische Oszillationen bei der katalytischen CO-Oxidation an Pt(100)	33
4.2 Zustandsdiagramm in der Parameterebene p_{CO}/p_{O_2}	37
4.2.1 Experimentelles Vorgehen bei der Aufnahme des Zustandsdiagramms	37
4.2.2 Verhalten beim schrittweisen Durchqueren des Zustandsdiagramms	43
4.2.3 Interpretation im Rahmen von Modellvorstellungen	46
4.3 Zustandsdiagramm in der Parameterebene p_{CO}/T	48
4.3.1 Kontinuierliche Aufnahme des Zustandsdiagramms	48
4.3.2 Verhalten beim schrittweisen Durchqueren des Zustandsdiagramms	51
4.4 Regelmäßiges und aperiodisches Oszillationsverhalten	53

5.	Modulationsexperimente	63
5.1	Modulation des Betriebsparameters T	63
5.1.1	Variation der Erregungsfrequenz	63
5.1.2	Variation der Erregungsamplitude	72
5.2	Modulation des Betriebsparameters p_{O_2}	84
5.2.1	Transientenverhalten	84
5.2.2	Variation der Erregungsfrequenz	90
5.2.3	Variation der Erregungsamplitude	106
5.2.4	Prägung der Oszillationsform	114
6.	LEED-Untersuchungen zur Modulation von p_{O_2}	123
6.1	In situ LEED-Experimente an der Grenze Hoch-, Feinvakuum	123
6.2	Korrelation von LEED- und $\Delta\varphi$ -Zeitserien	126
6.3	Scanning-LEED-Aufnahmen während des Modula- tionsbetriebs	131
7.	Zusammenfassung	138
8.	Literaturverzeichnis	142

1. Einleitung

Weit mehr als die Hälfte aller Produkte der chemischen Industrie werden auf dem Weg der heterogenen Katalyse gewonnen. Die eingesetzten Katalysatoren wurden und werden noch durch die zeitraubende Vorgehensweise des evolutorischen Optimierens aufgefunden und weiterentwickelt.

Die Informationsgewinnung über indirekte Methoden, wie etwa Aufnahme formaler Reaktionskinetiken, Bestimmung der Oberflächen- und Volumenzusammensetzung des Katalysators, erlauben nur in beschränktem Maße Voraussagen über gezielte Variation von Katalysatorsystemen.

Die Elementarschritte der heterogenen Katalyse

- Adsorption
- Oberflächenmigration
- reaktive und nichtreaktive Wechselwirkungen
- Produktdesorption

lassen sich durch Beobachtung der Spezies in der Gasphase oder der Volumenzusammensetzung des Katalysators prinzipiell nicht erfassen /1-3/.

Die direkte Problemlösung scheint in konsequenter Kombination oberflächensensitiver Methoden /4/ mit genauer Kenntnis der oberflächenphysikalischen Phänomene (z.B. zweidimensionale Strukturbildung) zu liegen, um so einen Zugang zum mikroskopischen Geschehen auf der Oberfläche zu eröffnen /5/.

Auf der anderen Seite ist bei Untersuchungen an "realen" Systemen durch die Vielzahl unkontrollierbarer Parameter /6/ keine saubere Separierung der Phänomene möglich.

Die notwendige Vereinfachung ist in Studien an definierten Einkristallsystemen unter rigoroser Kontrolle von Fremdgaseinfluß zu sehen und hat speziell im Fall der Promotorstudien beim Ammoniakkatalysator /3,7-9/ oder in der mechanistischen Aufklärung der CO-Oxidation an Übergangsmetallkontakten /10/ erste Erfolge erzielt.

Das Instrumentarium der 'Surface science' scheint auch geeignet, komplexere dynamische Vorgänge zu studieren. Schon seit geraumer Zeit werden eine Reihe von oszillierenden chemischen Systemen nicht nur im wäßrigen Milieu (Belousov-Zhabotinsky (BZ)-, Briggs-Rauscher-Reaktion /12-15/), sondern auch in der Gasphase unter den Bedingungen der heterogenen Katalyse (Knallgasreaktion /16-18/, Oxidation von Kohlenwasserstoffen /19-20/, Methanoloxidation /21/, CO-Oxidation an Träger- und Einkristallkatalysatoren

/22-30/ ausgiebig untersucht. Mit wenigen Ausnahmen (z.B. Oszillationen bei der CO-NO-Reaktion /31/) erfolgte die Reaktionsführung auf schlecht definierten Oberflächen oft im Torr-Bereich.

BZ - Reaktion

Aufzeichnung: Ferriin(blau) $\rightarrow$ Ferroin(rot)

$\lambda_{\text{Phot.}} = 632,8 \text{ nm}$; $d = 30 \text{ mm}$

$T = 303 \pm 0,1 \text{ K}$

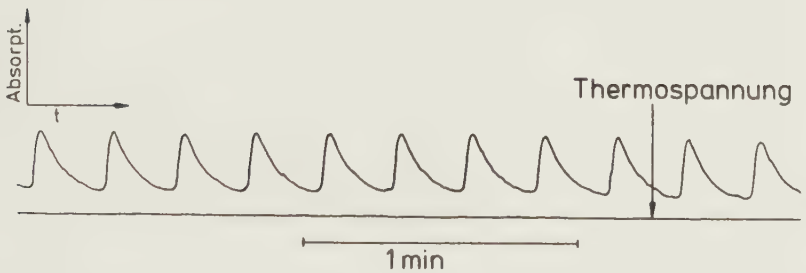


Abb. 1.1 Laserphotometrische Aufzeichnung der Zeitserie der isotherm geführten BZ-Reaktion im Batch-Reaktor /32/

Erst kürzlich wurde eine ausgeprägte Strukturabhängigkeit der Oszillationen der CO-Oxidation an niedrig indizierten Platin-Einkristallflächen unter definierten UHV-Bedingungen aufgefunden /33,34/.

Es konnte dabei auch gezeigt werden, daß im Falle der Pt(100)-Fläche, bei welcher die Oszillationen besonders ausgeprägt auftraten, diese mit einem Phasenübergang auf der Oberfläche verknüpft sind.

Durch die Entwicklung und Anwendung einer lateral auflösenden Beugungsmethode (Scanning-LEED) konnte sodann ein erster Einblick in die Oberflächenorganisation während einer Oszillationsperiode gewonnen werden /35-37/.

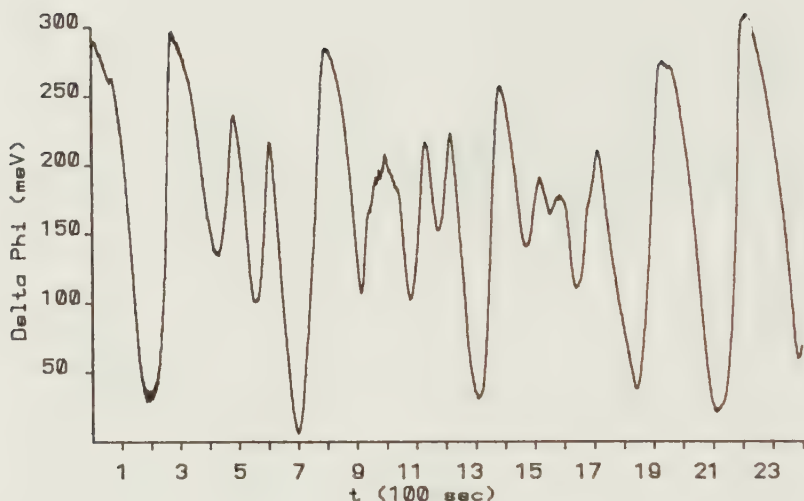


Abb. 1.2 Aufzeichnung einer typischen Zeitserie: Austrittsarbeit eines Pt(100)-Kristalls unter Oszillationsbedingungen ($p_{O_2} = 6,45 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{tot} = 7,75 \times 10^{-4}$ Torr, $T = 480$ K)

Im Gegensatz zu den in wäßrigen Systemen geführten Reaktionen, bei welchen bis zu zwanzig Zwischenprodukte involviert sein können, befaßt sich das Studium der kinetischen Instabilitäten bei der Reaktion $CO_{(g)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ am Pt(100)-Kontakt mit einem in Ansätzen überschaubaren System, weshalb es für die vorliegenden Untersuchungen gewählt wurde.

Ziel der Arbeit war es, die Bedingungen, unter welchen stabiles oszillatorisches Verhalten auftritt, festzulegen, um mit Hilfe eines so erstellten Zustandsdiagramms (in den Parameterebenen p_{CO}/p_{O_2} und p_{CO}/T) Langzeitverhalten und dynamische Entwicklungen des Systems durch die Vorgabe eines Satzes fester Betriebsparameter studieren zu können /38/. Ebenso wurde angestrebt, experimentelle Bedingungen für den Übergang von aperiodischem in streng periodisches Oszillationsverhalten auszuloten. Durch den Einfluß kleiner periodischer Störungen wurde das Modulationsverhalten einer heterogen katalysierten oszillierenden Reaktion untersucht /38/.

Eine Motivation - neben der Aktualität der Frage der CO-Nachoxidation /40/
- war dabei die bei industriell gefahrenen Festbettreaktoren gemachte
Beobachtung kritischer oszillatorischer Exkursionen nach vorausgehendem
Zünd-Lösch-Verhalten, was als ersten Untersuchungsschritt ein Studium der
grundlegenden Modulationseigenschaften eines Modelloszillators der be-
schriebenen Art erfordert /41-43/.

2. Experimentelles

2.1 Versuchsanordnung

Die Experimente wurden in einer Metall-Ultrahochvakuumkammer der Firma Varian (1981-2002) ausgeführt.

Das Pumpsystem bestand aus einer mittels Manschette ausheizbaren Turbomolekularpumpe von 345 ls^{-1} Saugvermögen (TURBOVAC 360 mit Steuerungselektronik: Turbotronik NT 360, Leybold) und einer zweistufigen Drehschieberrotationspumpe mit dem Saugvermögen $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (DUO 012A, Balzers). Zwischen Vorpumpe und Turbo war ein magnetisch gesteuertes 'swinging gate'-Ventil (Thermionics) geschaltet, um beide Pumpen sowohl beim Anfahren wie Belüften der Kammer voneinander getrennt betreiben zu können. Das Vorvakuum der Turbomolekularpumpe betrug 3×10^{-4} Torr und wurde mit einem Wärmeleitungs-Vakuummeter nach Pirani (TPR010, Balzers) kontrolliert, was sich für die Überwachung im constant-flow-Betrieb als nützlich erwies.

Im unteren Kammerteil befanden sich fünf Ionengetterpumpen (921-0066, Varian) sowie eine Titan-Sublimationspumpe mit drei wechselweise benutzbaren Pumpelementen (924-0732, 922-0032, Varian).

Der Restgasdruck betrug nach dem Ausheizen $\sim 10^{-10}$ Torr. Die Druckmessung wurde mit zwei in Stickstoffäquivalenten geeichten Ionisationsmanometern in Hoch-(Milli Torr Ion Gauge, Varian) und Niederdruckausführung (UHV Series Gauge, Varian) vorgenommen. Soweit nicht besonders vermerkt, wurden keine weiteren Druckkorrekturen vorgenommen.

In der oberen Ebene des Rezipienten befanden sich folgende Präparations- und Meßeinrichtungen:

- eine kombinierte LEED/Auger-Optik (RFA 981-0127, Varian)
- eine LEED-Elektronenkanone (981-2125, Varian)
- eine Auger-Kanone für streifenden Elektroneneinfall (981-2454, Varian)
- eine Sputterkanone (981-0043, Netzgerät 981-0046, Varian) betrieben mit Argon 5.0 und Xenon 5.0 (Minican, Messer Griesheim) bei einer Spannung von 600 V und einer Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Abstand: Probe-Sputterkanone 6 cm, Strahldurchmesser ca. 1,5 cm)
- ein Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse (QMG 111, Balzers)
- eine im Abschnitt 2.3 näher beschriebene Kelvin-Sonde zur Messung der Austrittsarbeit

- ein Manipulator (981-0523, Varian): diese Vorrichtung gestattete einen senkrechten Probenhub von 1,5 cm und eine Drehung um 360°.

2.2 Gaseinlaßsystem

Nachdem es sich in vorangegangenen Arbeiten /37,44/ abzeichnete, daß der Aufrechterhaltung von den zu untersuchenden Oszillationen bei der CO-Oxidation an Pt(100) über einen langen Beobachtungszeitraum hinweg schon geringste zeitliche Drift der Eduktströme ebenso entgegenstand wie periodische Störungen (z.B. Flattern von Membranen der Druckreduzierventile der Gasflaschen), wurde ein spezielles Gaseinlaßsystem zur Flußüberwachung aufgebaut /38/ (Abb. 2.1). Es wurde dabei auf ein feedback-stabilisiertes Regelungssystem zurückgegriffen, wie es in die Halbleiterepitaxie in den letzten Jahren Eingang gefunden hat /45/.

Die Reaktanden gelangen dabei wie bisher durch ausheizbare Leakventile (Varian) ins Hauptsystem, wobei jedoch der Vordruck kontrolliert wird.

Das Gaseinlaß- und das Hauptsystem sind durch einen Balgzugschieber (28683, Leybold) zu trennen, was die Möglichkeit getrennter Belüftung eröffnet, wie sie routinemäßig z.B. beim Austausch von Leakventilen erforderlich ist.

Das Gasdosiersystem verfügt über eine eigene elektronisch gesteuerte Turbomolekularpumpe mit der Saugleistung 50 ls^{-1} (TPH 050 sowie Steuergerät TPU 050, Pfeiffer). Das Vorvakuum wird mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe mit dem Saugvermögen $8,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (D8B, Leybold) erzeugt und einem Wärmeleitungs-Vakuummeter nach Pirani (TPR 010, Balzers) überwacht.

Der eigentliche Regelkreis besteht aus einem kapazitiven Druckaufnehmer (MKS BARATRON 2228) /46/. Dieser Transducer enthält eine Referenzvakuumkammer ($\approx 10^{-7}$ Torr) und wirkt als Flußsensor, wenn er gegen das Medium geschaltet wird. Ein gegen Federkraft steuerbares Magnetventil (MKS 248 A) erlaubt eine Modulation des Gasstroms. Der Signalausgang des kapazitiven Druckaufnehmers steuert über das Regelgerät (MKS 250 B) und das nachgeschaltete Magnetventil den Gasstrom. Die Verbindungsleitungen bestanden aus Edelstahl und wurden hinsichtlich Länge und Querschnitt so dimensioniert, daß auf der Hochdruckseite der Leakventile der Druck im Bereich um 40 Torr auf 1 % konstant gehalten wurde.

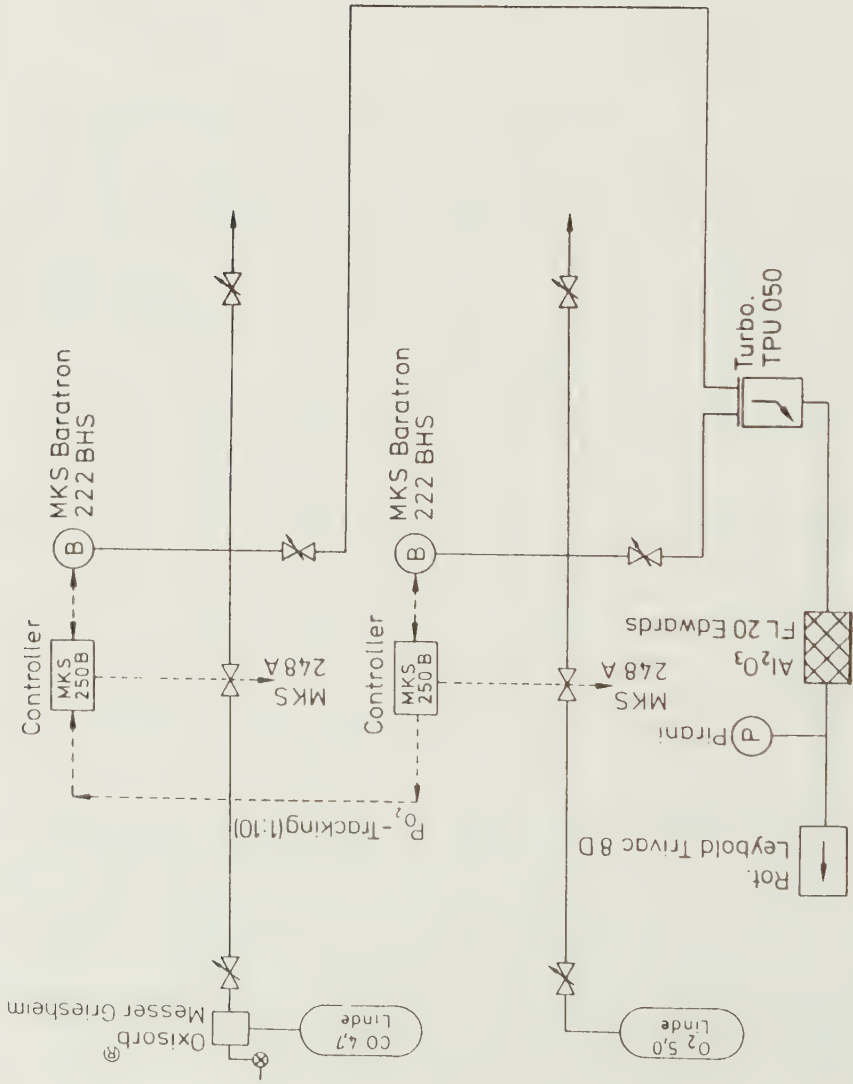


Abb. 2.1 Rückkopplungsstabilisiertes Gaseinlaßsystem

Beide Produktströme konnten so durch zweifache Auslegung der Regelkreise unabhängig voneinander gefahren werden. Durch Umbau wurde das System jedoch auch so konfiguriert, daß es im sogenannten Tracking-mode Betrieb durch elektronische Kopplung der Regelkreise möglich wurde, das Druckverhältnis beider Eduktströme konstant zu halten. Da bei Langzeituntersuchungen das p_{O_2}/p_{CO} -Verhältnis ungefähr 10 betrug, erfolgte die Einstellung so, daß der p_{CO} -Wert den geringfügigen p_{O_2} -Schwankungen nachgezogen wurde. Das gesamte Gaseinlaßsystem wurde mit Hilfe von metallummantelten Heizbändern und Zeitschaltuhren während eines Experimentierzyklus, bei abgetrenntem Hauptsystem, zu Reinigungszwecken mehrfach programmiert ausgeheizt.

2.3 $\Delta\varphi$ -Meßsystem

Die Elektronenaustrittsarbeit ist die Energie, welche mindestens benötigt wird, um ein Metallelektron vom obersten besetzten Elektronenzustand aus in das Vakuumkontinuum anzuheben /47/. Adsorption ist gewöhnlich mit Variation der Elektronenaustrittsarbeit im Bereich von einigen Zehntel bis zu wenigen eV begleitet, weil diese Größe sehr empfindlich auf die Ausbildung von Oberflächendipolen reagiert. Da eine experimentelle Meßgenauigkeit von 1meV mit vertretbarem Aufwand erreicht werden kann, wird die Austrittsarbeit oft als ein Monitor für den relativen Bedeckungsgrad der Oberfläche benutzt.

Durch Vergleich mit Resultaten weiterer oberflächensensitiver Meßmethoden (LEED, NMA) ist so die Bestimmung des absoluten Bedeckungsgrades möglich. Über das Vorzeichen der Austrittsarbeit ist die Richtung des Netto-Elektronentransfers zwischen Substrat und Adsorbat und damit das Dipolmoment der sich ausbildenden elektrischen Doppelschicht festgelegt. Die Austrittsarbeit ist eine makroskopisch gemessene Größe, d.h. sie mittelt über die gesamte betrachtete Oberfläche. Es existiert eine ganze Reihe von Meßmethoden, die entweder eine Absolutbestimmung von φ erlauben (Feld- und Photoemission) oder auch nur die Aufzeichnung einer Änderung ($\Delta\varphi$) gegen eine Referenz gestatten /4,48-51/.

Die Schwingkondensatormethode nach Kelvin /52-56/ wurde in der vorliegenden Arbeit zur Aufzeichnung von $\Delta\varphi$ verwendet (Abb. 2.2).

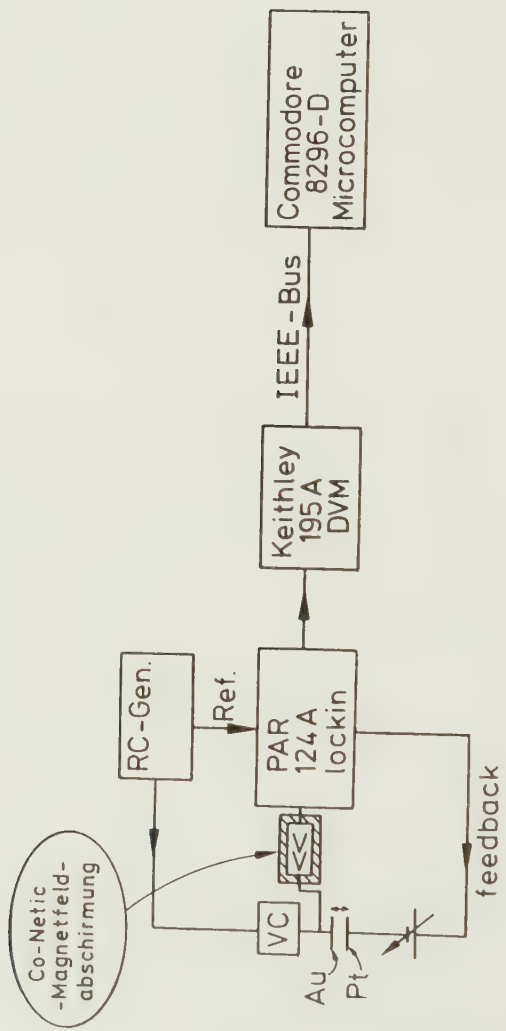


Abb. 2.2 Blockschaltbild des ΔT -Meßsystems

Der Schwingkondensator besteht dabei aus der metallischen Probe (Pt-Einkristall) einerseits und einer davor im Abstand ~ 1 mm schwingungsfähig aufgehängten adsorptionsinerten Referenzelektrode andererseits. Der Antrieb der schwingenden Referenzelektrode, die aus einem vergoldeten Wolfram-Drahttring, der netzartig mit Golddrahtmaschen bespannt war, bestand, erfolgt durch einen extern angebrachten, mit einem RC-Generator betriebenen Elektromagneten.

Mit Hilfe eines Stroboskops wurde eine Resonanzfrequenz des Kelvinschwingers bei der gewünschten Versuchstemperatur (480 K: 114 Hz) eingestellt.

Durch das pro Erregungsperiode zweifach einen Maximalwert durchlaufende Magnetfeld des Antriebs gilt die Frequenzbeziehung

$$f_{\text{Schwingung}} = 2f_{\text{Anregung}}.$$

In diesem Zustand betrieben, hängt die Schwingungsamplitude nur noch von der Erregungsamplitude des RC-Generators ab. Die Kapazität eines derartigen Kondensators liegt im Bereich von pF.

Für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Kondensatorplatten und die Kapazität (C) gilt

$$V_{\text{Probe/Ref}} = \phi_{\text{Probe}} - \phi_{\text{Ref}}$$

$$Q = C \times V_{\text{Probe/Ref}}.$$

Die Kapazität wird nun durch periodischen Antrieb einer Platte mit der Kreisfrequenz $\omega = 4\pi f_A$ moduliert.

$$C(t) = C_0 + \Delta C \sin \omega t$$

Der resultierende extern meßbare Verschiebungsstrom ($i(t)$) beträgt somit:

$$i(t) = dQ/dt = V_{\text{Probe/Ref}} \times dC/dt = V_{\text{Probe/Ref}} \omega \Delta C \cos \omega t.$$

Um zwischen den Kondensatorplatten einen feldfreien Raum aufrechtzuerhalten, wird das am Schwinger abgegriffene Signal aus dem Lock-In-Verstärker selbstkompensierend auf die Probe zurückgeführt, so daß in jedem Augenblick gilt

$$V_{\text{extern}} = V_{\text{Probe/Ref}}$$

Ändert sich die Austrittsarbeit jetzt z.B. durch Adsorption aus der Gasphase, so kann durch Nachführung der am Kondensator anliegenden Spannung der Verschiebungsstrom auf Null kompensiert werden. Die dazu benötigte Spannungsänderung entspricht der durch Adsorption herbeigeführten Änderung der Austrittsarbeit.

Um die Störsignale (z.B. Elektronik der Turbopumpen, Antriebsmagnet) auf ein unbedingtes Mindestmaß bei günstiger effektiver Zeitkonstante des Systems zu begrenzen, wurde der Elektrometervorverstärker ($\sim 10^{12} \Omega$) erfolgreich mittels einer Co-Netic-Folie /57/ abgeschirmt. Eine weitere Unterdrückung von Störungen erfolgte durch Betrieb des Lock-In-Verstärkers (PAR 124A) im 2f-Modus und schmalbandiger Betriebsweise.

All diese Maßnahmen sowie Begrenzung der mechanischen Erschütterungen des Elektrometerverstärkers (z.B. durch den Betrieb der Vakuumpumpen) führten zu einer Meßgenauigkeit von $\sim 1\text{meV}$. Um die anfallende Datenmenge zu bewältigen und einem geeigneten Träger zuzuführen, wurde der Ausgang des Lock-In-Verstärkers nicht wie bisher ausschließlich mit einem Mehrkanalschreiber (W+W 1200) verbunden, sondern über ein als ADC geschaltetes Digitalmultimeter (195A, Keithley über den IEEE-Ausgang) direkt an einen Mikrocomputer (Commodore 8296D) übermittelt.

Von hier aus erfolgte die weitere Auswertung (Errechnung des Frequenzspektrums der Fourier-Analyse, Phasenraumdarstellung). Meßpunkte wurden alle 1,2 Sekunden eingelesen, in welchen das DMM bereits eine 16fache Mittelung vornimmt.

Die Peripherie des in dieser Form erstmals aufgebauten Meßsystems bestand aus einem xy-Plotter (X-2000, Watanabe) und einem hochauflösenden Matrix-Drucker (MPP 1361, Commodore).

2.4 Scanning-LEED

Die Versuchsanordnung eines typischen LEED-Experiments sowie ein Blockschaltschild des Video-LEED-Systems ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

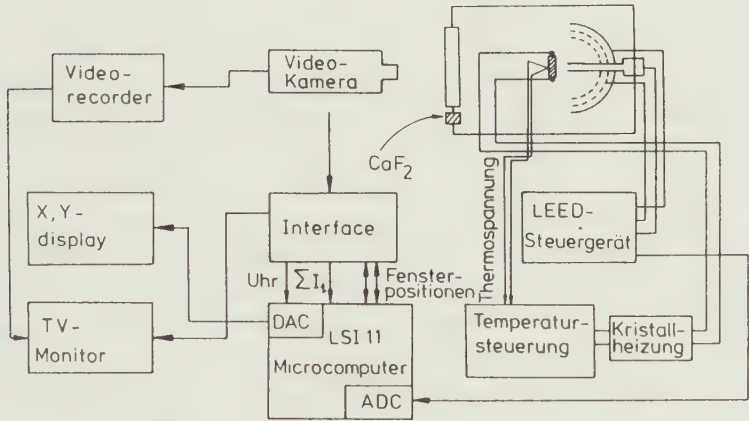


Abb. 2.3 Video-LEED

Ein Strahl monoenergetischer Elektronen niedriger Energie fällt auf die geerdete Probenoberfläche des Einkristalls. Entsprechend der Wellennatur der Elektronen treten gemäß der de Broglie-Beziehung Beugungsphänomene auf, da bei niedrigen Beschleunigungsspannungen die Materiewellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände auf der Oberfläche liegt /4,58,59/.

$$\lambda = \sqrt{\frac{150 \times 4}{U \text{ /eV/}}} \quad \text{/Å/}$$

Die Elektronenkanone sitzt dabei im Zentrum eines halbkugelförmigen Energieanalysators. Die gestreuten Elektronen durchfliegen zunächst einen feldfreien Raum, ihr inelastischer Anteil wird durch eine retardierende Gitterspannung unterdrückt und die passierenden Elektronen zwischen dem letzten Gitter und dem Lumineszenzschirm nachbeschleunigt, um so das Beugungsbild sichtbar zu machen.

Eine mathematische Behandlung des Beugungsvorganges zeigt, daß es sich bei dem auf dem Schirm erscheinenden Bild um die Abbildung des reziproken Gitters handelt /4/. Bilden sich durch Adsorption bei geeigneter Temperatur geordnete Oberflächenstrukturen aus, so treten zusätzlich zu den das Grundgitter repräsentierenden Reflexen Überstrukturmuster auf, deren Intensitätsverhalten im Zuge eines Experiments Information über das Verhalten der betreffenden Struktur liefern kann.

Bei der Diskussion von Beugungsmustern, und nur eine solche wurde in der vorliegenden Arbeit vorgenommen, wird auf die Einflüsse von Mehrfachstreuung (bedingt durch die endliche Eindringtiefe der Elektronen) im Rahmen einer dynamischen Theorie /4,60/ hier nicht eingegangen, sondern auf die kinematische Behandlung (Einfachstreuung) zurückgegriffen /4,61-63/. Das LEED-Bild wird mit Hilfe einer Video-Restlichtkamera einerseits auf einen Recorder und einen TV-Monitor übertragen, andererseits über einen geeigneten ADC an die Zentralrecheneinheit zeilenweise übermittelt /64-67/.

Es können bis zu vier Beugungsreflexe gleichzeitig in ihrer integralen Intensität durch das Setzen elektronischer Fenster erfaßt werden. Das System speichert in diesem Fall periodisch die Intensitätswerte der betreffenden Videobildzeilen ab und summiert diese ebenso wie die der Untergrundintensität des gesetzten Fensters.

Schließlich erfolgt eine lineare Interpolation zwischen den einzelnen, um den Untergrund korrigierbaren Intensitätswerten, und die erhaltene Sequenz kann auf einem Datenträger abgespeichert werden.

Setzt man anstelle der Restlichtkamera den Ausgang des Video-Recorders, so können einmal aufgezeichnete Experimente beliebig oft ausgewertet werden. Eine neuere Entwicklung von M.P. Cox und R. Imbihl stellt das lateral auflösende Scanning-LEED-Verfahren /35,37/ dar, das in überarbeiteter Form in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam.

Während der Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von 0,7 mm nur einen kleinen Bereich der Oberfläche erfaßt, kann durch seine Rasterung mit Hilfe von Magnetfeldablenkung Beugungsinformation von der gesamten Probenoberfläche gewonnen werden, was ein Studium des dynamischen Verhaltens derselben auf einer Zeitskala von einigen Sekunden (pro aufgenommenem Bild) gestattet (vgl. 6.).

Da die Elektronen sehr empfindlich auf geringste Magnetfeldänderungen reagieren, wurde eine galvanische Trennung der Ablenkspulen (in Helmholtz-Anordnung /69/) von der Erdfeldkompensation (B_{xstat} , B_{ystat}) durchgeführt,

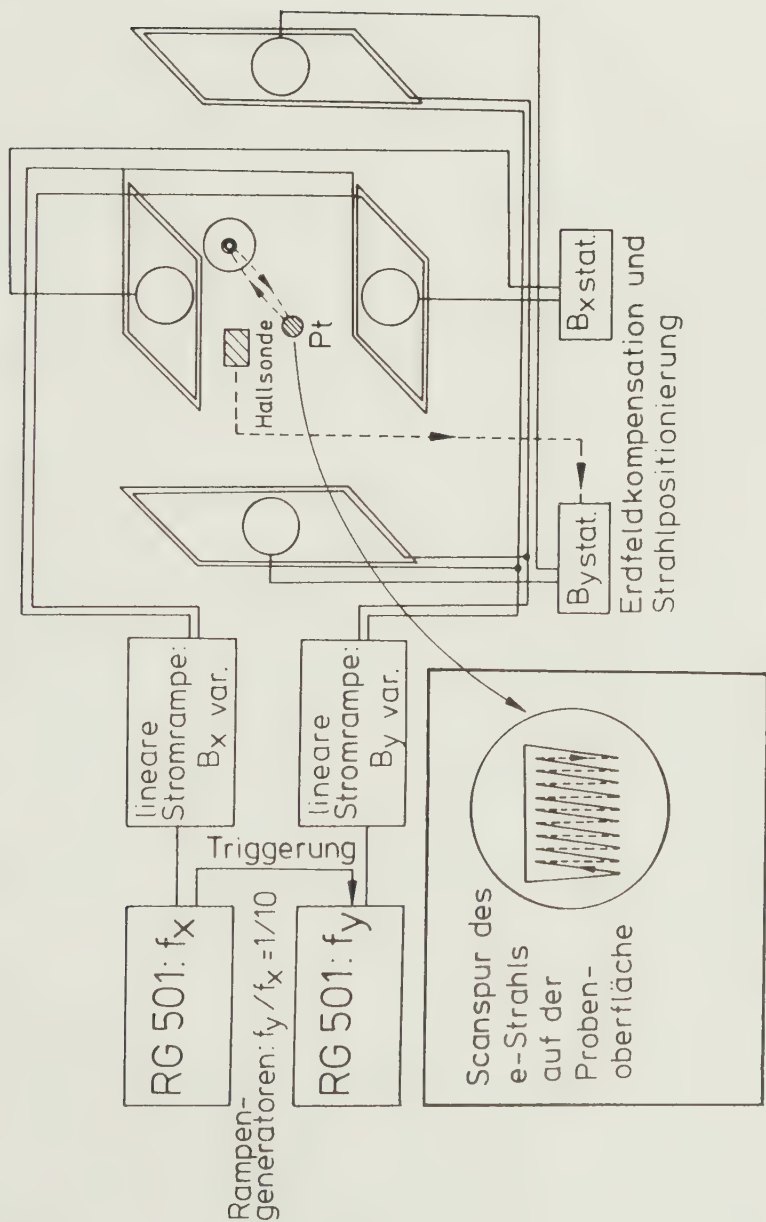


Abb. 2.4 Scanning-LEED-Meßsystem für lineare Abbildung

was zudem eine bequeme Strahlpositionierung durch ungestörte Superposition der Felder gestattet. Wird die Anordnung im normalen LEED-Modus betrieben, so wurden über eine Hall-Sonde (nach Förster) in Selbstkompensation externe Magnetfeldschwankungen ausgeglichen. Die beiden ebenfalls senkrecht zueinander angeordneten Spulenpaare, welche für die Rasterung des Elektronenstrahls herangezogen wurden, wurden ebenso wie die verwendeten Rampengeneratoren (RG 501) so neudimensioniert, daß eine lineare Ablenkungscharakteristik resultierte, was in der späteren Auswertung zu den ersten unverzerrten Scanning-LEED-Bildern (lineare Abbildung) führte /68/.

Bei einer Beschleunigungsspannung von 38 eV, einem Strahlstrom von 0,1 μA und einem Strahlquerschnitt von 0,4 mm^2 (vgl. Kristalloberfläche $\sim 40 \text{ mm}^2$) wurde durch entsprechende Wahl der Zeitkonstanten und geeignete Triggerung der Stromrampen der Elektronenstrahl innerhalb von 10 Sekunden durch die langsame Stromrampe versetzt und jeweils verbunden mit rascher Rückführung 10mal über die zu untersuchende Kristalloberfläche geführt.

Ein Rasterrahmen bestand dabei aus 100 Meßpunkten, die mit Hilfe des Video-Systems an die Zentraleinheit (16 bit Mikrocomputer LSI-11/23, PDP 11) in digitalisierter Form (beim Betrieb der LEED-Optik im constant beam current-Modus) übermittelt wurden. Mit Hilfe einer von M.P. Cox entwickelten Software /35/ war es möglich, aus den eindimensionalen Zeitserien unter Anwendung von Selbstnormalisierung, zwecks Korrektur von Magnetfeldeinflüssen, ein zweidimensionales Intensitätsrelief der auf der Kristalloberfläche untersuchten Struktur in Zeitabschnitten von 10 Sekunden zu rekonstruieren.

Über die Besonderheiten der LEED-Meßtechnik an der Grenze Hoch-, Feinvakuum wird in Abschnitt 6 berichtet.

3. Einstellung stabiler Oszillationen

3.1 Präparation der Platineinkristallprobe

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zum Studium des Langzeitverhaltens von Umsatzoszillationen der CO-Oxidation an Pt(100) die Bedingungen für stabiles dynamisches Verhalten (verbunden mit großen Amplituden) auszuloten. Dazu war nicht nur eine konstante Führung der Eduktgasströme nötig, sondern die Kontrolle einer Reihe weiterer, in bisherigen Untersuchungen nur knapp abgehandelter experimenteller Bedingungen. Im folgenden soll kurz auf einige weitere Kontrollparameter eingegangen werden, die sich in zahlreichen Versuchen herauskristallisiert haben /38/.

Als erster Erfolg dieser Bemühungen kann gewertet werden, daß der bei P. Norton (Chalk River) nur mit kleinen Amplituden (vgl. Abb. 3.15) oszillierende Pt(100)-Kristall im Münchner Laboratorium anhaltende Oszillationen mit Amplituden bis zu 320 meV zeigte /38,75/.

Es wurden Platinkristalle verschiedener Provenienz für die Untersuchungen herangezogen: einer wurde, wie schon erwähnt, von P. Norton zur Verfügung gestellt; Bezugsquelle für weitere einkristalline Rohlinge war die Firma IBS (Grafrath), welche einen Reinheitsgrad von 99,9999% garantierte. Um den Rohling keiner zu starken mechanischen Belastung auszusetzen, wurde die Einkristallprobe mit Hilfe der Funkenerosion (AGIE PLUS, Dezet) scheibchenweise zerschnitten und planiert. Die Dicke der unbearbeiteten Kristalle mit leicht elliptischem Querschnitt (Hauptachsen zwischen 5,5 und 7,8 mm) mußte zur Begrenzung des Heizstroms auf 1,1 mm herabgesetzt werden. Nach einem groben Poliergang auf der SiC-Schleifscheibe wurde das Kristallscheibchen auf einen Manipulator geklebt und mit Hilfe einer Laue-Aufnahme die Winkelabweichung ermittelt. Durch Nachschleifen unter Manipulatorverstellung war so schrittweise eine Winkelabweichung von 0,15 - 0,3° zu erreichen. Es schloß sich die Feinpolitur mit Diamantschleifpaste (LECO Corp.) beginnend mit 15 μ Korngröße bis hin zu 0,25 μ an.

Zum Einbau wurden die Heizstromzuführungen am Manipulator um zwei um 90° abgekippte Golddrahtsteher ($\phi = 1,5$ mm) erweitert, an den Kristall auf gegenüberliegenden Seiten zwei Wolframdrähte ($\phi = 0,15$ mm) angepunktet und diese durch die gleiche Prozedur auf den Goldstehern fixiert. Das Thermoelement (Ni-Cr/Ni-Al) wurde mit Hilfe einer Kondensatorentladung auf der ebenfalls plangeschliffenen Kristallrückseite zentral angeschmolzen. Die

Temperaturregelung erfolgte mit einem von H. Herz entwickelten rückkopplungsstabilisierten Steuergerät /70/, welches die Temperatur im Untersuchungsbereich (470 - 520 K) innerhalb von 0,2 K konstant hielt. Abschätzung der durch CO-Oxidation unter Oszillationsbedingungen erzeugten Wärmemenge führt zu einem Wert, der um mehr als drei Größenordnungen unter der Energiezufuhr der Kristallheizung ($1/4$ cal/s) liegt. Somit hat eine periodische Variation der Reaktionsrate keinen Einfluß auf die Kristalltemperatur (isotherme Reaktionsführung). Dies konnte durch Aufzeichnung der Thermospannung, welche gegen eine Eisreferenz geschaltet wurde, bestätigt werden.

Die Homogenität der Temperaturverteilung über den Kristall wurde mit Infrarotaufnahmen (IR-Film: IE 135 Kodak) belegt (vgl. Abb. 3.1, 3.2; /38, 44/).

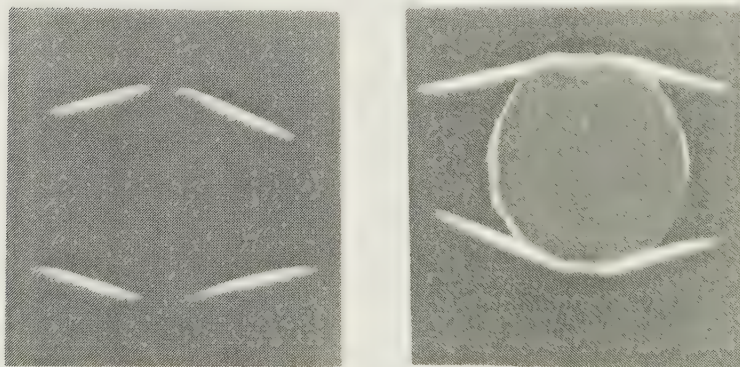


Abb. 3.1, 3.2 IR-Aufnahmen des Pt(100)-Kristalls durch ein CaF_2 -Fenster, links $T_1 = 480,0$ K, rechts $T_2 = 483,2$ K

Die UHV-Kammer wurde dazu (vgl. Abb. 2.3) mit einem UHV-kompatiblen CaF_2 -Fenster ausgerüstet. Die einzigen helleren Stellen auf den IR-Fotografien erwiesen sich bei näherer Inspektion als Restlichtreflexe.

Da bei der Herstellung von hochreinen Platin-Einkristallen der Weg über die wäßrige Chemie /71-73/ beschriftet wird, sind Kontaminationen durch tiegelfreies induktives Zonenschmelzen nicht auszuschließen, wie auch NAA-Resultate belegen. Sehr hartnäckige Kontaminanten stellen Ca und Si dar.

Um eine rasche Verarmung an diesen Verunreinigungen herbeizuführen /76,38/ wurde nach gründlichem Ausheizen des Systems im cycled heating-Modus zwischen 900 und 1200 K mit Ar^+ gesputtert. Die sich anschließenden Sputterzyklen fanden zwischen 800 und 900 K statt und nahmen jeweils einige Tage in Anspruch. Als Reinheitskriterium wurde zunächst - nach vorausgehendem Temperaturflash auf 1400 K - das sich schrittweise verbessernde LEED-Bild verwendet. Eine rasche Abnahme der zwischen den Sputterzyklen im Auger noch detektierbaren Ca-Spuren erfolgte durch jeweils 30minütiges zyklisches Heizen in $\sim 10^{-4}$ Torr Sauerstoff.

Diese Prozedur wurde später vor und nach jedem Oszillationsexperiment wiederholt und stellte eine nicht zu vernachlässigende Voraussetzung für erfolgreiche Einstellung von Oszillationen dar.

Solange im Auger Indizien auf Ca bzw. Si auffindbar waren, ließen sich keine Oszillationen einstellen.

3.2 Einstellverhalten von isothermen Oszillationen

Im folgenden soll kurz das experimentelle Vorgehen für die Einstellung von Oszillationen beschrieben werden.

Nachdem J.Rüstig /33,34/ bei der Untersuchung von CO-Oxidation an Platin zeigen konnte, daß die Austrittsarbeitsänderung während einer Oszillationsperiode parallel mit der Rate der CO_2 -Produktion verläuft, die Oberfläche also ihre katalytischen Eigenschaften periodisch verändert, wurde die Kelvin-Sonde für die Untersuchung des dynamischen Verhaltens herangezogen.

Abb. 3.3 zeigt die Vorgehensweise. Nach den beschriebenen Reinigungsprozeduren wurde der Kristall weiter im Sauerstoffstrom ($\sim 10^{-4}$ Torr) bei einer Temperatur zwischen 475 und 500 K gehalten und vor die Kelvin-Sonde gefahren.

Mit Hilfe des Gaseinlaßsystems erfolgte schrittweise Erhöhung des CO-Partialdrucks, wobei qualitativ identisches Verhalten innerhalb weiter Grenzen gefunden wird.

LEED-Untersuchungen /77/ sowie eigene Beobachtungen /38/ zeigen unter diesen Bedingungen das Beugungsbild der komplexen Sauerstoffstruktur, der mit NMA bestimmte absolute Bedeckungsgrad /77/ beträgt $0,63 \pm 0,003$ Monolagen ($\theta = 1$, entspricht $1,28 \times 10^{15}$ adsorbierten Teilchen cm^{-2}).

Um Sättigungsphänomene (z.B. Titanpumpe) in der Kammer abzuwarten, werden die Bedingungen einige Minuten nicht mehr verändert und nur gelegentliche Temperaturflashes bis 700 K durchgeführt.

Langsam wird dann schrittweise der CO-Partialdruck durch das externe Setzen des Sollwerts für den CO-Regelkreis erhöht. Zunächst nimmt $\Delta\varphi$ etwas ab, um danach leicht anzusteigen, dies erklärt sich dadurch, daß der reaktivere $\beta_1(\text{O}_2)$ -(TDS)-Zustand ($\theta_0 = 0,4 - 0,6$) mit einem negativen Dipolmoment verknüpft ist. Anschließend erfolgt ein rascher Abfall um mehr als 250 meV.

Durch leichte schrittweise Reduktion des CO-Partialdruckes, auf welches das $\Delta\varphi$ -Verhalten zunächst nicht anspricht, können sodann Oszillationen erhalten werden, welche zunächst von der CO bedeckten Fläche ihren Ausgang nehmen.

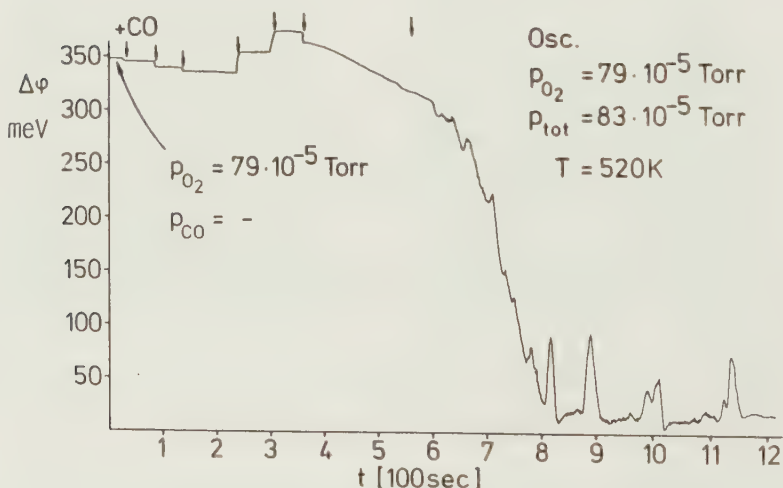


Abb. 3.3 Einstellung von Oszillationen

Je nach den vorgegebenen Bedingungen können so Oszillationen mit unterschiedlicher Lage zwischen dem $\Delta\varphi$ -Niveau der sauerstoff-(β_2)- und der CO-bedeckten Oberfläche eingestellt werden, wobei entweder der End- oder der Ausgangspunkt des eben beschriebenen Experimentes berührt wird (Abb. 3.4, 3.5, 3.6) oder sich die Oszillationen ablösen und keines dieser ausgezeichneten Niveaus mehr berühren (vgl. Abb. 3.7).

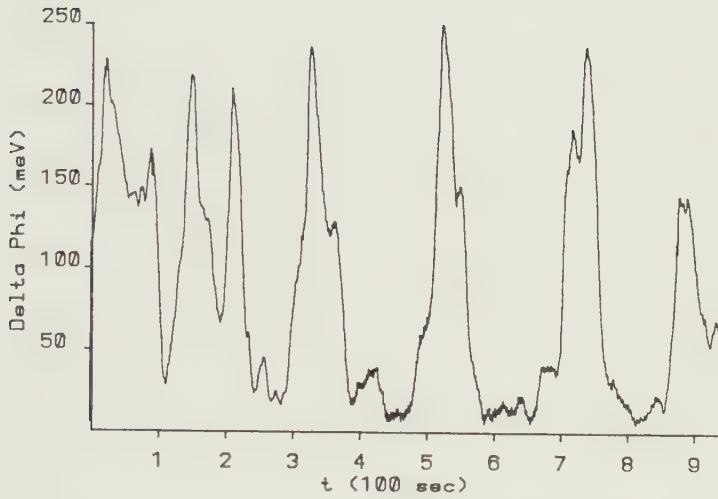


Abb. 3.4 $p_{O_2} = 50,5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{\text{tot}} = 55 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
 $T = 489,7 \text{ K}$

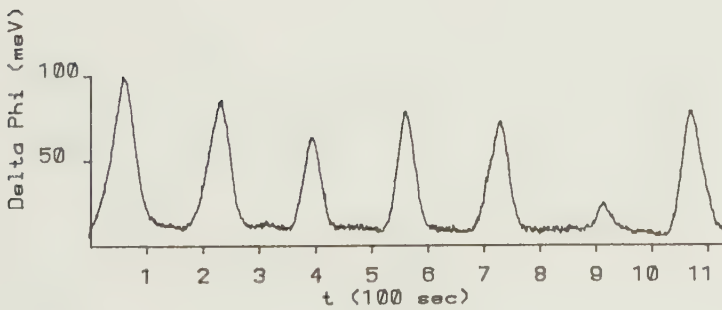


Abb. 3.5 $p_{O_2} = 7,75 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{\text{tot}} = 8,55 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
 $T = 480 \text{ K}$

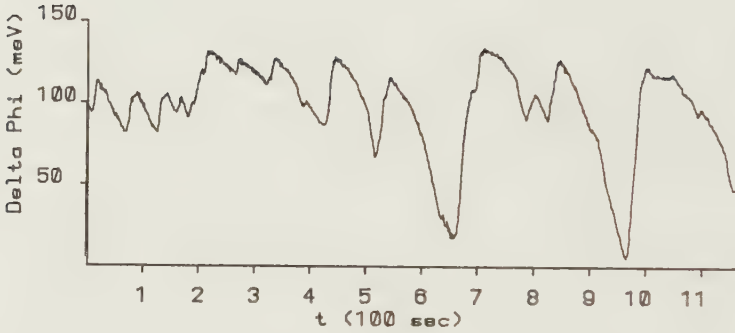


Abb. 3.6 $p_{O_2} = 19,8 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{\text{tot}} = 21,0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
 $T = 480,0 \text{ K}$

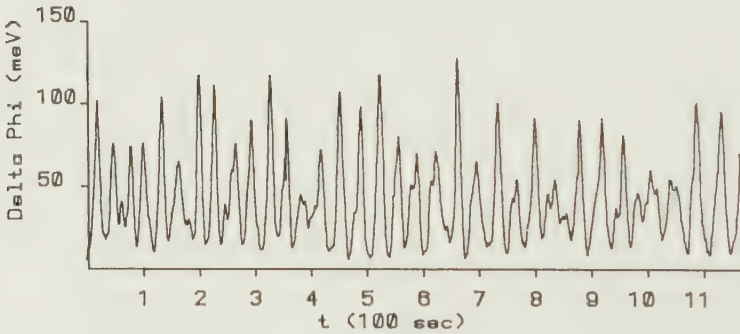


Abb. 3.7 $p_{O_2} = 79 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{\text{tot}} = 83 \times 10^{-5} \text{ Torr}$
 $T = 520,0 \text{ K}$

Üblicherweise wurden die Experimente so beendet, daß der Zustrom von CO abgeschaltet wurde und sich zyklisches Aufheizen in Sauerstoff und danach im UHV anschlossen. Dreht man jedoch den Sauerstoff ab und beobachtet das LEED-Bild, so erkennt man eine $c(2 \times 2)CO$ -Struktur mit der theoretisch ge-

forderten Bedeckung von 0,5 neben (1x1)-Reflexen der unrekonstruierten Pt(100)-Fläche. Die Phänotypie oszillatorischen Verhaltens wird erst mit der Aufstellung der entsprechenden Zustandsdiagramme verständlich.

3.3 Einfluß weiterer Oberflächenspezies

Jüngste, von der Gruppe um E.A. Somorjai (Berkeley) /78/ publizierte Studien an gestuften und nicht gestuften niedrig indizierten Pt-Einkristallflächen (spez. Pt(111), (100)) im Feinvakuum und im Atmosphärendruckbereich, scheinen darauf hinzudeuten, daß bei hohen Drücken die Oszillation der CO-Oxidation mit der Anwesenheit von Silizium /79/ und dem damit verbundenen Auf- und Abbau von Oberflächenoxidspezies verknüpft sind.

Nachdem es mit den in der vorliegenden Arbeit festgelegten Präparationsbedingungen erstmals möglich wurde, Oszillationen großer Amplitude über 30 Stunden hinweg und länger aufrechtzuerhalten, wurden nach Langzeitexperimenten qualitative Auger-Studien durchgeführt.

Unmittelbar nach Beendigung des Oszillationsverhaltens durch gleichzeitiges Abschalten beider Gasströme und Temperaturflash (1000 K) zur Entfernung chemisorbierter Spezies wurde kein Hinweis auf die Anwesenheit von Oberflächenoxiden oder eine andere Auger-detektierbare Spezies gefunden /80-83/, mit anderen Worten, das nach Langzeitoszillationen erhaltene Spektrum unterschied sich (im Bereich von 100 - 600 eV) auch bei 10facher Vergrößerung der Empfindlichkeit im Energiebereich des KLL-Sauerstoffsignals durch nichts von einer reinen Pt(100)-Oberfläche; auch bei der anschließenden Aufnahme bei RT traten keine qualitativen Unterschiede auf. In diesem Befund und in der Tatsache, daß in unserer Gruppe vorsätzlich mit Silizium kontaminierte Pt(111)-Kristalle (Pt(111) weist im Gegensatz zu Pt(100) nicht die Möglichkeit der Oberflächenrekonstruktion auf) kein Oszillationsverhalten zeigten, ist eine weitere Bestätigung zu sehen, daß die Oszillationen auf der Pt(100)-Fläche ausschließlich mit einem Phasenübergang der Oberfläche einhergehen und keine weiteren Oberflächenspezies für $p_{\text{tot}} = 4 - 90 \times 10^{-5}$ Torr involviert sind.

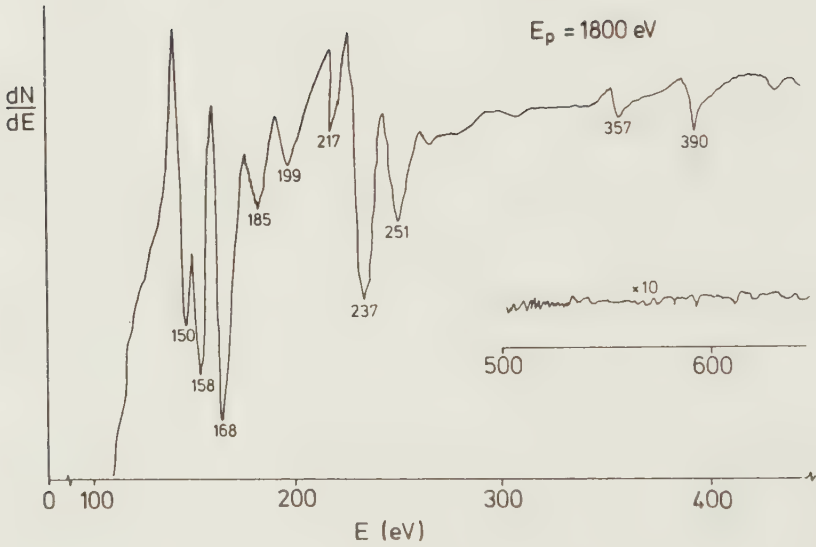


Abb. 3.8 Mit RFA aufgenommenes Auger-Spektrum von Pt(100)

$T = 504,1 \text{ K}$ nach 31,5 h Umsatzoszillationen:

$P_{O_2} = 2,87 \times 10^{-4} \text{ Torr}$, $p_{\text{tot}} = 3,08 \times 10^{-4} \text{ Torr}$,

$T = 504,1 \text{ K}$

3.4 Fremdgas einfluß

3.4.1 Reaktanden

Auch nach dem Einbau des Gaseinlaßsystems und sorgfältiger Kristallpräparation ergaben sich in der Anfangsphase der Untersuchungen Schwierigkeiten, oszillatorisches Verhalten einzustellen. Diese verschwanden gewöhnlich nach 12stündigem Ausheizen der UHV-Kammer in 5×10^{-5} Torr Sauerstoff und nachfolgender Kristallreinigung. Es lag also nahe, einen noch verborgenen Störfaktor zu suchen, wobei die Untersuchung von Fremdgas einfluß durchgeführt wurde.

Die Bedingungen begannen sich deutlich zu verbessern, als sowohl im Gas einlaß- (vgl. Abb. 2.1) wie auch im Hauptsystem zwischen Turbomolekular- und Drehschieberrotationspumpen jeweils eine Adsorptionsfalle von zwei Liter Inhalt (ZFO 025, Balzers) geschaltet wurde /38/. Die Füllungen, die alle zwei bis drei Monate vollständig erneuert werden mußten, um ein Durchschlagen von Kohlenwasserstoffen und Wasser von seiten der Rotationspumpen sicher zu unterbinden, bestanden aus alternierenden Schichten von "aktiviertem Aluminiumoxid" (H 026-00-050 Edwards) und "Zeolith" (PK 001-187 T, Pfeiffer); eine weitere Charakterisierung dieser beiden in der UHV-Technik sonst getrennt gebräuchlichen Adsorbentien liegt trotz Rückfragen bei den Herstellern nicht vor. Diese Fallen wurden nach der Beschickung einseitig verschlossen, 24 h auf 450 K gehalten und dabei mit Hilfe einer mit Ölfilter versehenen Rotationspumpe auf 10^{-3} Torr ausgegast.

Als Reaktanden wurden die reinsten kommerziell verfügbaren Gase bezogen: CO 4.7, O₂ 5.0 (Linde).

Es erwies sich jedoch als notwendig - wie auch schon von Cox beobachtet - den CO-Gasstrom vor dem Eintritt in das Regelsystem über eine Oxisorb- (Messer Griesheim) Reinigungspatrone zu führen, obwohl die Verunreinigungen der eingesetzten CO-Charge unter der Detektionsschwelle des Quadrupol-Massenspektrometers lagen.

Oxisorb /84/ besteht aus einer Schüttung von Molekularsieb und einer sorgfältig durch CO-Reduktion hergestellten, an Siliziumdioxid fixierten ungesättigten Cr-(II)-Verbindung, die als in der Lage beschrieben wird, Spuren von O₂, NO_x, H₂S, SO₂ aus dem Gasstrom zu entfernen sowie Spuren gesättigter Kohlenwasserstoffe zu dehydrogenieren und ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation zu fixieren /85-88/. Nach dem Kenntnisstand,

daß eine CO-Nachreinigung über Oxisorb ein für die Aufrechterhaltung von Oszillationen notwendiges Kriterium darstellte, wurden eine Reihe von qualitativen Experimenten unternommen, die folgende Resultate ergaben:

- Oxisorb ist zur CO-Nachreinigung notwendig;
- geringste Dosierungen von Ethen zum CO-Gasstrom unterbinden die Oszillationen augenblicklich;
- Einfluß durch Inertgas (z.B. Zumischung von Ar (5.0, Messer Griesheim) bzw. Xe (5.0 Messer Griesheim) bis zu einigen Prozent des Totaldrucks beeinflußt die Oszillationen nicht;
- der Versuch, die durch CO eingetragenen Kontaminanten mittels einer Stickstoff-Falle auszufrieren, so anzusammeln und in die Kammer zu entlassen, zeigte keinen Effekt auf das Oszillationsgeschehen und ließ sich auch massenspektrometrisch nicht indizieren.

Diese qualitativen Befunde deuteten auf den Einfluß von (unter den oben beschriebenen experimentellen Bedingungen nicht ausfrierbaren) Wasserstoff und damit indirekt verknüpft z.B. eine durch ihn in der Kammer induzierte Freisetzung von Kohlenwasserstoffen hin /85/.

3.4.2 Einfluß von Wasserstoff

Nachdem die weiter oben beschriebenen Experimente eine direkte oder indirekte Wasserstoffeinwirkung auf das Oszillationsgeschehen angedeutet hatten, wurde versucht, diesem Phänomen insoweit nachzugehen, wie es für eine reibungslose Einstellung von Oszillationen notwendig erschien.

Betrachtet man die Kontrollzertifikate der Reaktanden /89/, so stellt sich zudem heraus, daß die garantierten Werte für Restwasserstoff und Kohlenwasserstoff-Kontamination von CO 4.7 (H_2 : 1 vpm; $C_n H_m$: 2 vpm) und O_2 5.0 ($C_n H_m$: 0,2 vpm) gerade für jenes Edukt günstiger liegen, für welches keine Nachreinigung erforderlich war.

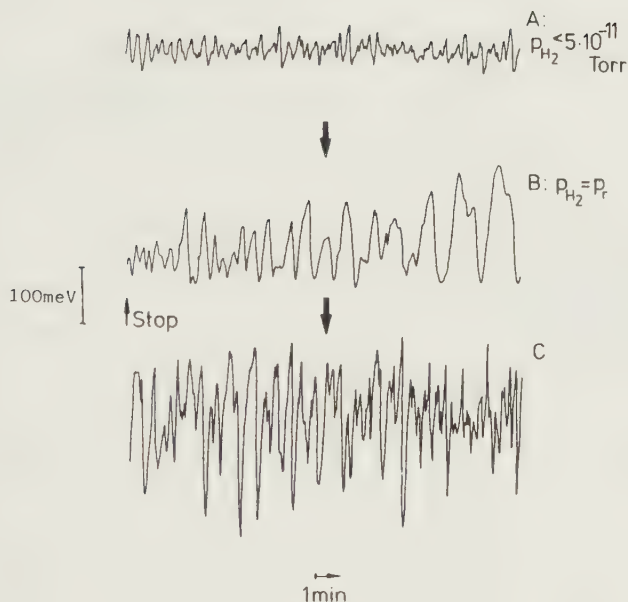


Abb. 3.9 $p_{O_2} = 78 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{O_2+CO} = 84 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 510$ K;
A: H_2 -Zumischung, B: Regeneration nach Zumischungsstop,
C: Regeneration von 300 meV-Amplituden nach Ausheizen
(6 h) des UHV-Systems

Abb. 3.9 zeigt den drastischen Einfluß während stabiler Oszillationen. Bereits bei einem korrigierten $IM-H_2$ -Partialdruck von 5×10^{-11} Torr bei eingestellten Oszillationen vom Gesamtdruck 84×10^{-5} Torr ($T = 510$ K) sank die Oszillationsamplitude unter beträchtlicher Steigerung der Frequenz auf ein Sechstel ihres Ausgangswertes. Nach dem Abstellen der Wasserstoffzuführung erholte sich das System langsam, aber erst ein mehrstündiges Ausheizen der Kammer und des Gaseinlaßsystems führten wiederum zu 300 meV-Amplituden der Ausgangssituation /38/. Die Reaktion auf Wasserstoffzusatz erfolgte augenblicklich, was gegen die prinzipiell denkbare indirekte Wirkungsweise über aus der Pumpe freigesetzte, die Oszillationen beeinträchtigende Wirkung von Kohlenwasserstoffen spricht (vgl. Abb. 3.10).

Die Regeneration nach "Kontaminationsstop" erfolgt hingegen sehr langsam ($0,15 \text{ meV s}^{-1}$, Abb. 3.11).

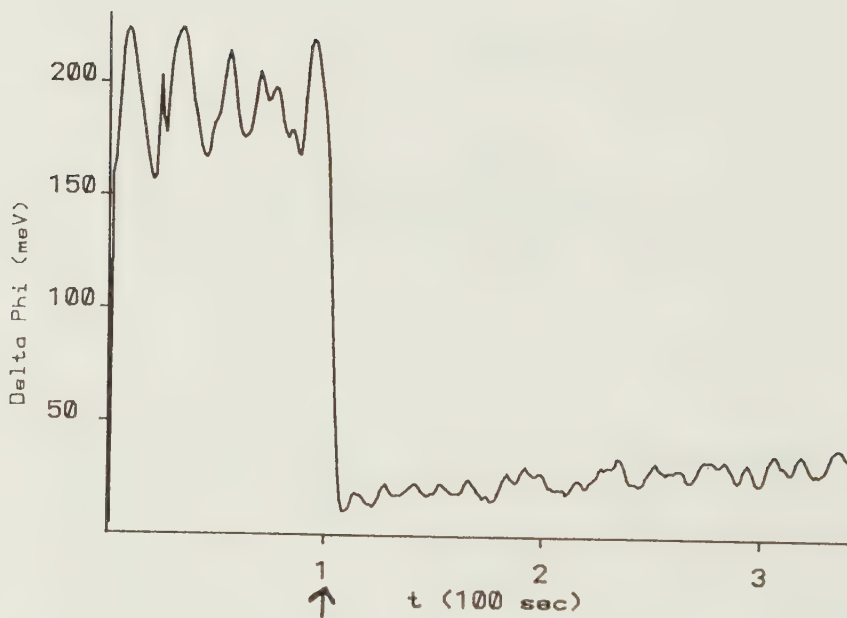


Abb. 3.10 $p_{\text{O}_2} = 78 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{\text{O}_2 + \text{CO}} = 84 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $T = 510 \text{ K}$,
 $t = 100 \text{ s}$: $p_{\text{H}_2} = 1 \times 10^{-8} \rightarrow 1,2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$

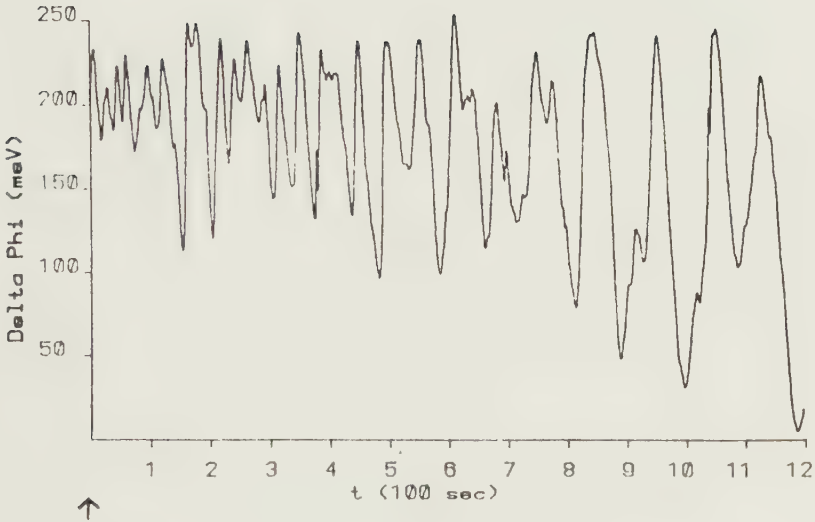


Abb. 3.11 Oszillationsbedingungen wie in Abb. 3.10, $t = 0$ s: $p_{H_2} = 5 \times 10^{-9}$ Torr $\rightarrow p_{H_2}$ Restgas; $2 A_{osc} : 40 \rightarrow 220$ meV Regenerationsverhalten

Nachdem somit Wasserstoff als eine Störquelle identifiziert war, welcher bereits in Spuren die Oszillationsamplituden zunächst auf 100, sodann auf 50 meV zu reduzieren imstande war, wurde versucht, seinen Einfluß quantitativ zu skizzieren, wobei folgende Beobachtungen gemacht wurden:

- der Wasserstoffeinfluß macht sich bei den vorgegebenen Oszillationsbedingungen ($p_{tot} \sim 75-80 \times 10^{-5}$ Torr, $T \sim 515$ K) bereits in einer Zumindehung im Bereich von $\sim 10^{-11}$ Torr bemerkbar;
- die Oszillationsamplituden sinken mit steigendem Wasserstoffdruck zunächst auf etwa 50 meV ab, um bei 2 - 5% Wasserstoffanteil am Gasgemisch zu verschwinden (Abb. 3.12, 3.13);
- unter dem Einfluß von Wasserstoff beginnen sich die Oszillationen bevorzugt von den ausgezeichneten $\Delta\varphi$ -Niveaus der sauerstoff- und CO-bedeckten Fläche abzulösen;

$\Delta\varphi$

$$p_{O_2} = 75 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

$$p_{\text{tot}} = 80 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

$$T = 516 \text{ K}$$

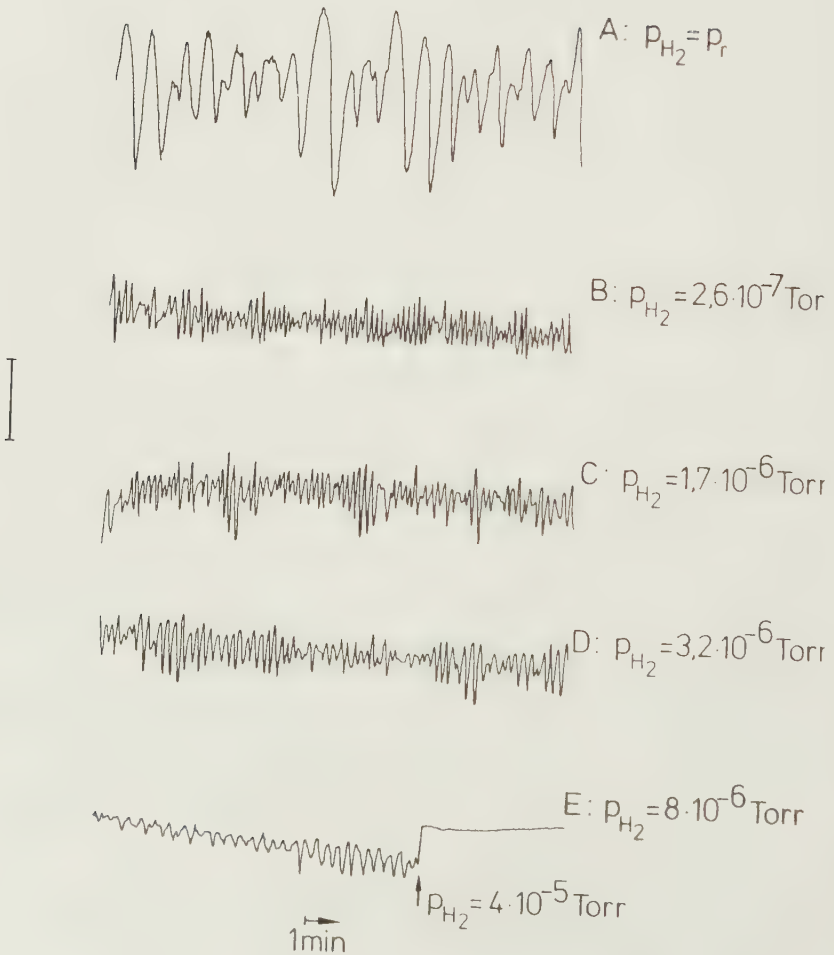


Abb. 3.12 Schrittweise Erhöhung der Wasserstoffzumischung, nach der Variation von p_{H_2} wurde jeweils unmittelbar mit der Aufzeichnung begonnen

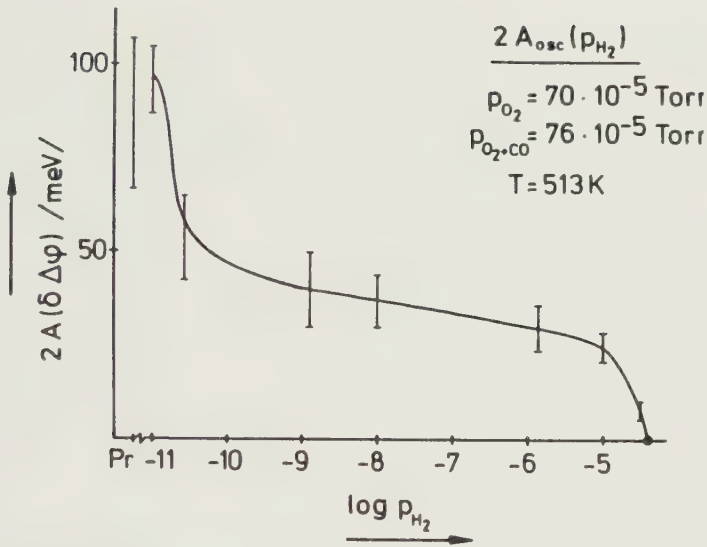


Abb. 3.13 Oszillationsamplituden in Abhängigkeit von p_{H_2}

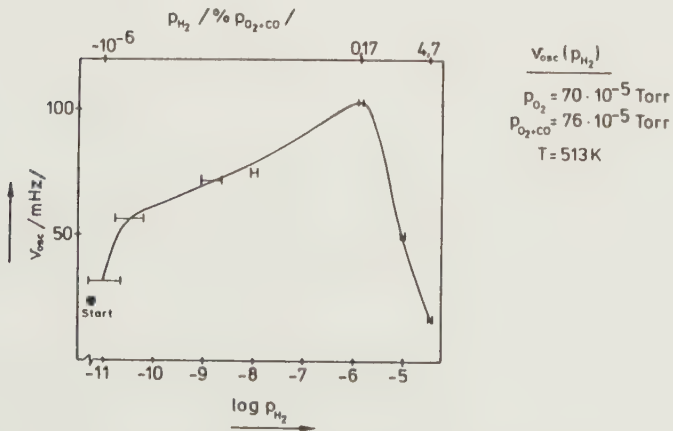


Abb. 3.14 Frequenzverhalten der Oszillationen bei Wasserstoffzumischung

- die Amplitudenreduktion bei Wasserstoffzumischung geht einher mit einer zunächst drastischen Zunahme der Oszillationsfrequenz bis zum Vierfachen der bei den gewählten Oszillationsbedingungen sonst beobachteten Werten. Tatsächlich sind die höchsten Oszillationsfrequenzen in der vorliegenden Arbeit bei Wasserstoffexperimenten beobachtet worden (vgl. Abb. 3.14).

Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen noch keine geschlossene mikroskopische Deutung, jedoch eine phänomenologische, hinsichtlich der Einstellbedingungen von Oszillationen zu. Die Wechselwirkungen von Wasserstoff mit Platinflächen sind in ihren Grundlagen studiert worden /90,91/. So ist z.B. bekannt, daß ähnlich CO Wasserstoff die Rekonstruktion der Pt(100)-Fläche (zur sogenannten hex) aufheben kann /92/ und daß der Haftkoeffizient auf der (1x1)-Struktur den auf der hex-Phase um drei Größenordnungen übertrifft /93/. Der Einfluß des Wasserstoffs könnte jedoch auch in einer Reduzierung der Sauerstoffbelegung begründet sein; derartige "clean-off"-Effekte sind bei Studien der Sauerstoffadsorption auf Pt(100) beschrieben worden, wobei besonders p_{H_2} (Restgas) dafür verantwortlich gemacht wurde, daß unter bestimmten experimentellen Bedingungen die maximale Sauerstoffbedeckung nicht erreicht werden konnte /92/.

Inwieweit also die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion /94/ in dem komplexen Oberflächengeschehen: Coadsorption dreier Spezies, periodische adsorbatinduzierte Oberflächenrekonstruktion und zwei Oxidationsreaktionen, einen direkten Wasserstoffeinfluß dokumentiert oder ob dieser auf dem Umweg über durch H_2 -Präsenz in der Kammer mobilisierte Kohlenwasserstoffe liegt, kann nach den vorliegenden Daten noch nicht entschieden werden. Die rasche Response des Systems (vgl. 3.10) scheint aber gegen letztere Annahme zu sprechen.

Rein phänomenologisch ist zu sagen, daß Wasserstoff die Ausbildung von Oszillationen drastisch beeinträchtigen kann und dies eine Erklärungsmöglichkeit für die Notwendigkeit der unabdingbaren CO-Nachreinigung mit Oxi-sorb darzustellen scheint.

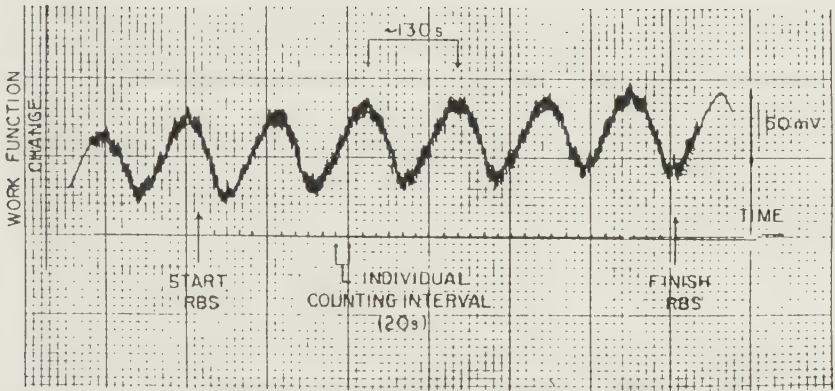


Abb. 3.15 In der Arbeitsgruppe von P. Norton wurden Oszillationen bei der CO-Oxidation an Pt(100) bei RBS-Untersuchungen von nur 50 meV erhalten, was durch eine mögliche Wasserstoffkontamination der Reaktanden möglich scheint: $p_{O_2} = 4,9 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{O_2 + CO} = 5 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 485$ K aus /75/

P. Norton und J. Rüstig /74,75/ hatten mit dem u.a. auch in den vorliegenden Messungen verwendeten Pt(100)-Kristall große Anstrengungen, unter Verwendung zahlreicher CO-Chargen unterschiedlichster Provenienz, zur Einstellung von Oszillationen unternommen, aber nur Amplituden im 50 meV-Bereich erzeugen können, womit ein Nachweis der Oszillationen mit Hilfe von Rutherford-Backscattering scheiterte (Abb. 3.15).

Da in diesen Experimenten mit einem p_{tot} von nur 5×10^{-5} Torr, also etwa 1/16 des in den vorliegenden H_2 -Studien eingesetzten Gesamtdrucks operiert wurde, erscheint es denkbar, daß in diesem Fall noch geringste Wasserstoffkontamination zur Reduktion der Oszillationsamplituden auf 50 meV führte und diese sich so dem experimentellen Nachweis entzog.

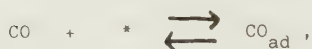
Leider verbietet sich zudem der Einsatz einer Wasserstoff effektiv entfernenden Öldiffusionspumpe wegen der möglichen Störung durch Kohlenwasserstoffeinfluß.

4. Existenzbereich der autonomen Oszillationen

Nachdem die Aufrechterhaltung von oszillatorischem Verhalten auch für Langzeitexperimente gesichert schien, war damit eine wesentliche Voraussetzung für die Untersuchung des Existenzbereiches periodischer kinetischer Instabilitäten in verschiedenen Parameterebenen geschaffen.

4.1 Kinetische Oszillationen bei der katalytischen CO-Oxidation an Pt(100)

Der Mechanismus der CO-Oxidation an Platin ist inzwischen etabliert und verläuft nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus /9,92,95,96/



wobei unter * ein freier Adsorptionsplatz zu verstehen ist; es muß jedoch berücksichtigt werden, daß Sauerstoff dissoziativ adsorbiert.

CO_{ad} und O_{ad} bilden auf der Katalysatoroberfläche geordnete Adsorptionsphasen aus. Es wird ein typisch asymmetrisches Reaktionsverhalten beobachtet: Eine vollausgebildete hochperfekte $c(2 \times 2)\text{CO}$ -Struktur auf Pt(100) ($\theta = 0,5$) inhibiert nahezu vollständig die Sauerstoffadsorption, wohingegen im umgekehrten Fall auf der mit Sauerstoff belegten Fläche sofortige Oberflächenreaktion erfolgt. Die Reaktionsrate (r) ist im Fall stationärer Partialdrücke der Reaktanden der Adsorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff und damit dem Quadrat der Zahl der freien Adsorptionsplätze proportional, womit diese als Autokatalysator betrachtet werden können.

$$r \sim (1 - 2\text{CO}_{\text{ad}})^2$$

Während eine gut geordnete Pt(111)-Fläche /29,97/ kein oszillatorisches Verhalten zeigt, sind die Umsatzoszillationen bei der Pt(100)-Fläche besonders ausgeprägt /37/.

LEED-Experimente in situ belegen, daß die Oszillationen mit einem Phasenübergang auf der Pt(100)-Fläche einhergehen /36,37/.

Auch die erst kürzlich aufgefundenen Oszillationen auf der Pt(110)-Oberfläche fügen sich demnach in dieses Bild, da an dieser Fläche ebenfalls ein Phasenübergang möglich ist /98/. Bei den beiden Strukturen auf der Pt(100)-Oberfläche handelt es sich zum einen um eine der Volumenphase entsprechende Anordnung der Atome in der obersten Lage (1x1) /99/, zum anderen um ein quasihexagonales Arrangement der Oberflächenatome (hex) /107,108/; (vgl. Abb. 4.1).

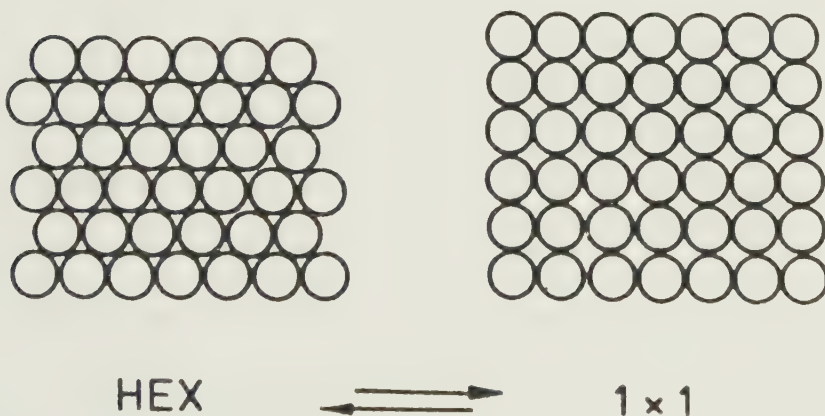


Abb. 4.1 Schematische Darstellung der Position der Oberflächenatome in der hex- und der (1x1)-Phase von Pt(100)

Die hex-Phase ist im adsorbatfreien Zustand stabiler, weshalb die reine Oberfläche rekonstruiert. Diese Rekonstruktion kann durch Adsorption (z.B. von CO, O₂, H₂) aufgehoben werden und die Platinatome kehren in die aufgrund der Volumenstruktur eigentlich erwarteten (1x1)-Positionen zurück /92,100-102/.

Die beiden Oberflächenphasen zeigen ausgeprägte Unterschiede im Adsorptionsverhalten; so ist der Anfangshaftkoeffizient für die Sauerstoffadsorption auf der hex-Phase um mindestens zwei Größenordnungen geringer /77, 92,96,103/ als auf der unrekonstruierten 1x1 ($s_{\text{O}_2} = 0,1$) /10,92,96/.

Die Adsorption von CO erfolgt auf beiden Oberflächenstrukturen mit hohem Haftkoeffizienten (≈ 0.8) über einen precursor und wird durch präadsorbierten Sauerstoff kaum gehindert. Die Adsorptionswärme von CO auf der (1x1)-Phase übertrifft mit 37 kcal/mol deutlich die auf der hex (27 kcal/mol) /100/. Dies führt zum Wandern von auf der hex adsorbiertem CO zu (1x1)-Domänen("trapping"). Außerdem spielt unter Oszillationsbedingungen die Desorption von CO im Gegensatz zum stärker gebundenen Sauerstoff eine Rolle.

Lateral auflösende LEED-Untersuchungen (Scanning LEED) haben gezeigt, daß sich räumliche Strukturen während der Oszillationen ausbilden und die hex/(1x1)-Phasengrenze sich wellenartig über die Oberfläche ausbreitet /35/.

Die Involvierung weiterer Oberflächenspezies (z.B. von Kontaminanten (Si, Ca) gebildete Oxide), wie sie vielleicht im Hochdruckbereich der CO-Oxidation an Platin eine Rolle spielen /38,78/, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit für langfristige Oszillationsexperimente mit Pt(100) ausgeschlossen werden (vgl. 3.3).

Der Mechanismus der Oszillationen ließ sich aus der beschriebenen Kenntnis von Adsorption, Reaktion und Phasenübergang sowie durch in situ-LEED-Untersuchungen klären /97/.

Zu einem bestimmten Zeitpunkt ist die Oberfläche praktisch vollständig mit CO bedeckt, das in der c(2x2)-Struktur vorliegt ($\theta = 0.5$). Dieser Zustand ist wegen der Blockade der Sauerstoff-Adsorption relativ stabil, da Abreaktion nur stattfinden kann, wenn O₂ dissoziativ chemisorbiert. Dies kann u.a. an Plätzen erfolgen, wo gerade CO desorbiert ist. Sehr wahrscheinlich spielen jedoch Oberflächendefekte, an denen die Sauerstoffadsorption nicht vollständig inhibiert wird, die entscheidende Rolle (vgl. 6.3).

An diesen Stellen erfolgt jetzt die Abreaktion von CO. Durch die dabei freiwerdenden Adsorptionsplätze in der Nachbarschaft werden Sauerstoffadsorption und folglich die Reaktionsrate lokal erhöht, so daß in einem autokatalytischen Prozeß eine adsorbatarme (metastabile (1x1)-Oberfläche entsteht. Da unter Oszillationsbedingungen der Sauerstoffpartialdruck ca. 10mal größer ist als der von CO, ist trotz der unterschiedlichen Haftkoeffizienten die Sauerstoffadsorption schneller, es entsteht eine sauerstoffbedeckte (1x1)-Phase. Die unter den gegebenen Betriebsparametern maximal erreichbare Sauerstoffbedeckung wird durch ständige Abreaktion (die CO-Adsorption ist kaum inhibiert) sowie durch die Entstehung von hex-Inseln

(auf denen die O_2 -Adsorption vernachlässigbar ist) limitiert. Die Oberflächenrekonstruktion ist nur solange aufgehoben, wie CO_{ad} bzw. O_{ad} in genügend hoher Konzentration präsent sind. Für die gemeinsame Behandlung beider Spezies läßt sich ein kombinierter Bedeckungsgrad c einführen

$$c = \theta_{CO} / \theta_{CO,krit} + \theta_O / \theta_{O,krit}$$

Fällt c unter 1, beginnt lokal die aktivierte $(1 \times 1) \rightarrow \text{hex}$ Umwandlung, wobei $\theta_{CO,krit}$ und $\theta_{O,krit}$ mit 0,32 bzw. 0,4 angegeben werden /105/. Die entstandenen hex-Inseln wachsen weiterhin auf Kosten der (1×1) -O-Phase, da das adsorbierte CO von diesen 'getrappt' wird, abreagiert und somit die Sauerstoffbedeckung weiter reduziert. Der Phasenübergang $(1 \times 1) \rightarrow \text{hex}$ ist mit einer Aktivierungsenergie von 25 kcal/mol der langsamste beteiligte Prozeß (vgl. 4.3.2). Schließlich werden die hex-Gebiete so groß, daß das adsorbierte CO nicht mehr rasch zu benachbarten O-Atomen diffundieren kann. Damit wächst die CO-Bedeckung auf der hex-Phase, und oberhalb eines kritischen Wertes ($\theta_{CO} \sim 0.08$) bilden sich $c(2 \times 2)$ - (1×1) -Domänen aus (Nucleation).

Diese wachsen durch CO-Adsorption in Kombination mit trapping relativ rasch an, womit wieder der Ausgangspunkt erreicht ist.

Das Zustandekommen der in den Scanning-LEED-Messungen nachgewiesenen räumlichen Strukturen erklärt sich folgendermaßen. Sauerstoff kann aufgrund seiner hohen Bindungsenergie als immobil betrachtet werden /37/, während CO beweglich ist und diffundieren kann. Startet nun die Abreaktion an einer Stelle der überwiegend CO-bedeckten Fläche (etwa an Defektstellen), so befindet sich in der Nachbarschaft noch eine voll ausgebildete $c(2 \times 2)$ -CO-Struktur: CO diffundiert dem Konzentrationsgefälle folgend in die Reaktionszone.

Die dabei freiwerdenden Plätze bewirken ein Übergreifen der Reaktion auf die Nachbarschaft (Autokatalyse), was letztlich zu einer Reaktionsfront führt, die sich über die gesamte Kristalloberfläche ausbreitet. Die Annahme, daß die Reaktion an Defektstellen beginnt, wird gestützt durch die Beobachtung, daß die Wellen vom Kristallrand ihren Ausgang nehmen, wo naturgemäß in verstärktem Maße Strukturdefekte auftreten (vgl. 6.3).

Modellrechnungen, die in Anlehnung an den beschriebenen Mechanismus durchgeführt wurden /105/, stimmen qualitativ gut mit dem experimentell gewonnenen Bild überein.

4.2 Zustandsdiagramm in der Parameterebene $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$

Um zeitlich unbegrenzte kinetische Oszillationen bei einem offenen chemischen Reaktionssystem (im folgenden Fall umsatzunabhängige Reaktandenzu- und Produktabführung) zu erhalten, wird ein autokatalytischer Reaktionsschritt und/oder Rückkopplung gefordert, damit das System nicht in einem stabilen stationären Zustand verweilt /110-112/.

Im Fall der CO-Oxidation an Pt(100) sind unter dem Autokatalysator die freien Adsorptionsplätze zu verstehen, die für dissoziative Sauerstoffadsorption zur Verfügung stehen und zudem ist die Reaktionsrate über die Sauerstoffadsorption mit der Zahl der freien Adsorptionsplätze rückgekoppelt.

4.2.1 Experimentelles Vorgehen bei der Aufnahme des Zustandsdiagramms

Betrachtet man die Literaturwerte für die möglichen Austrittsarbeitsänderungen, so erkennt man /100/, daß der Unterschied zwischen der Austrittsarbeit einer reinen Pt(100)- und reiner hex-Phase von 160 meV die großen $\Delta\varphi$ -Änderungen (320 meV), wie sie nach Ausschaltung der unterschiedlichsten Störeinflüsse erzeugt werden konnten, keineswegs erklären. Bestimmt man jedoch $\delta\Delta\varphi$ zwischen CO-bedeckter ($\theta = 0,50$, c(2x2)-Struktur) und einer sauerstoffbedeckten Pt(100)-Fläche ($\theta = 0,66$), wie sie im Zuge der Einstellung von Oszillationen erzeugt wird, so resultiert ein Wert von 310 meV /37/.

Die Tatsache, daß das Oszillationsgeschehen mit großer Variation der Bedeckung auf der Oberfläche einhergeht, dokumentiert sich also in den maximal erreichbaren Oszillationsamplituden (A_{max} ; vgl. 3.2 und Abb. 4.6 ff). In den Abbildungen 4.2 und 4.3 sind zwei typische Zeitserien mit durchschnittlicher Amplitude von $2/3 A_{\text{max}}$ wiedergegeben.

Auf Unterschiede zwischen regelmäßigem und aperiodischem autonomen Verhalten wird in Abschnitt 4.4 näher eingegangen. Zur Aufnahme des Zustandsdiagramms in der Parameterebene $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ wurde das in 2.3 näher beschriebene $\Delta\varphi$ -Meßsystem ebenso eingesetzt wie das Gaseinlaßsystem (2.2). Frühere Versuche, ein vollständiges Phasendiagramm zu erstellen, waren an der zeitlichen Instabilität der Eduktströme gescheitert.

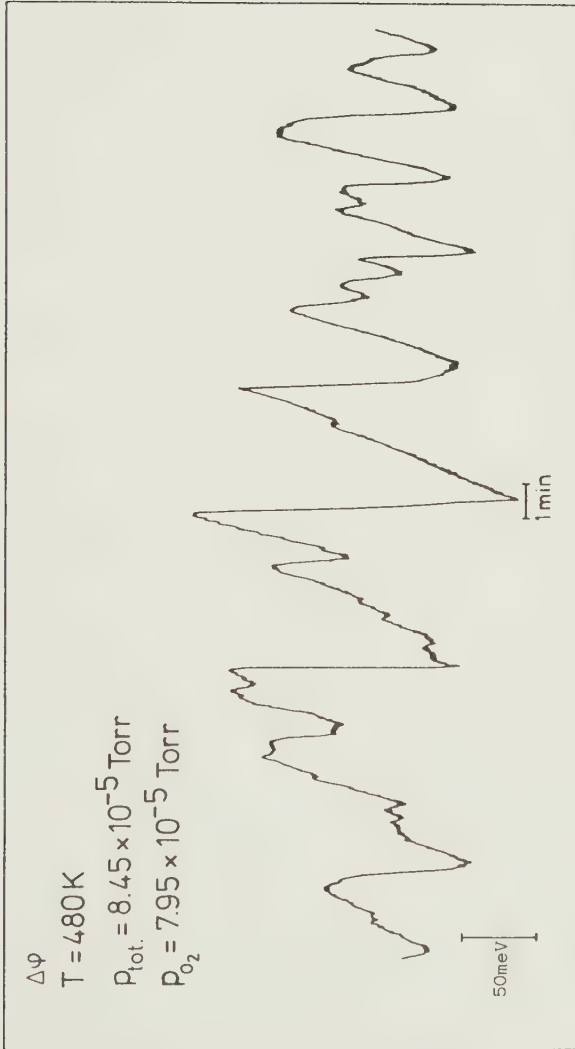


Abb. 4.2 Aperiodische autonome Oszillationen der Austrittsarbeit

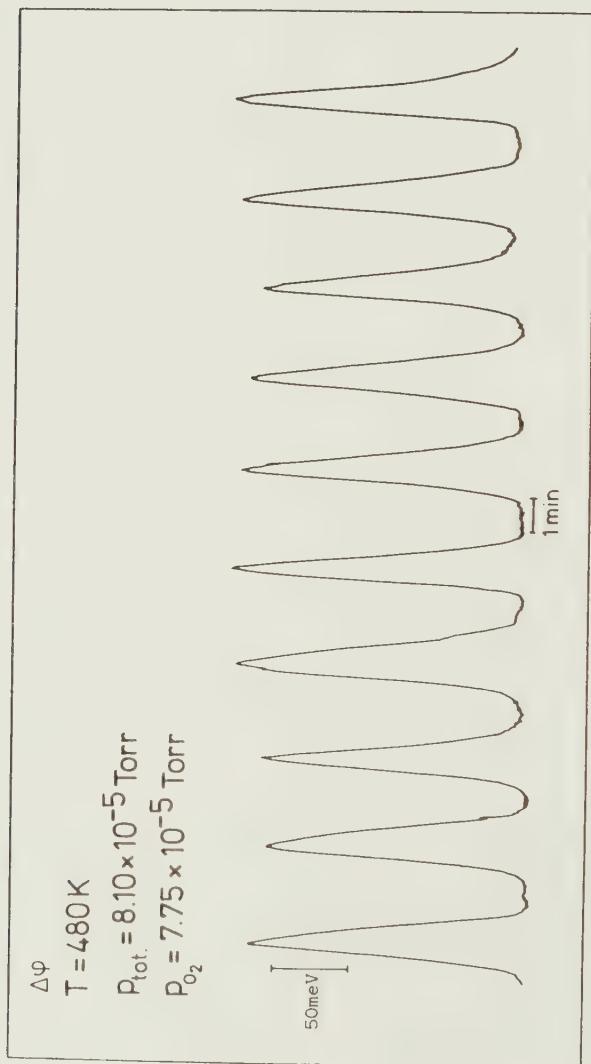


Abb. 4.3 Periodische autonome Oszillationen der Austrittsarbeit

Die Oberfläche wurde in der beschriebenen Weise gereinigt und Oszillationen eingestellt. Als Betriebstemperatur wurde für alle nachfolgenden Messungen 480 K gewählt, weil hierfür Modellrechnungen existierten /105/. Langsam wurde (schrittweise) bei konstantem Sauerstoffpartialdruck p_{CO} erhöht und das System jeweils eine Stunde nach der Änderung des Druckverhältnisses beobachtet, um somit das Langzeitverhalten unter den geänderten Betriebsparametern zu erfassen. Starben die Oszillationen auf der CO -bedeckten Fläche aus, so wurde der p_{CO} zunächst noch etwas weiter erhöht, um dann schrittweise erniedrigt zu werden, bis die untere Bereichsgrenze aufgefunden war, an welcher dann ähnlich verfahren wurde. Die Grenzen wurden bei konstantem Sauerstoffdruck von jeder Richtung kommend zwei- bis dreimal durchfahren, was die Messungen sehr zeitaufwendig gestaltete. Es fiel auf, daß das Aussterben bzw. Einsetzen der Oszillationen nicht durch eine allmähliche Verkleinerung bzw. Vergrößerung der Amplituden zu beschreiben war.

Es wurde ein sich nach höherem Sauerstoffdruck öffnendes Zustandsdiagramm in der Parameterebene p_{CO/O_2} erhalten (Abb. 4.4). Da die p_{CO} -Werte auf einer zehnfach kleineren Skala variiert wurden und ohne weitere Korrekturen aus der Ablesung der IM-Differenz: $p_{tot} - p_{O_2}$ zugänglich waren, wurden nur für diese Werte Fehlerbalken eingezeichnet.

Nach mehrstündigem Durchfahren von je einer p_{CO} -Serie bei vorgegebenem Sauerstoffpartialdruck wurde der Kristall einer erneuten Reinigungsprozedur von Temperaturzyklen in $p_{O_2} \sim 10^{-4}$ Torr unterzogen.

Um die Umgebung des kritischen Punktes (p_c : $p_{O_2} = 2,8 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 2,8 \times 10^{-6}$ Torr, $T = 480$ K: $p_{O_2}/p_{CO} = 10,0$) näher studieren zu können, wurde beginnend mit kleinen Sauerstoffdrücken der CO -Partialdruck bestimmt, welcher mit dem schlagartigen $\Delta\varphi$ -Abfall (250 meV) verknüpft ist und der bei der Beschreibung der Einstellsituation (vgl. Abb. 3.3) bereits charakterisiert wurde (Abb. 4.5). Man spricht im Fall einer solch ausgeprägten Bistabilität auch von Flip-Flop-Verhalten /111/.

Tatsächlich scheint ein scharfer Übergang zwischen bistabilem und oszillatorischem Verhalten bei $p_{O_2} = 2,8 \times 10^{-5}$ Torr für $T = 480$ K zu existieren.

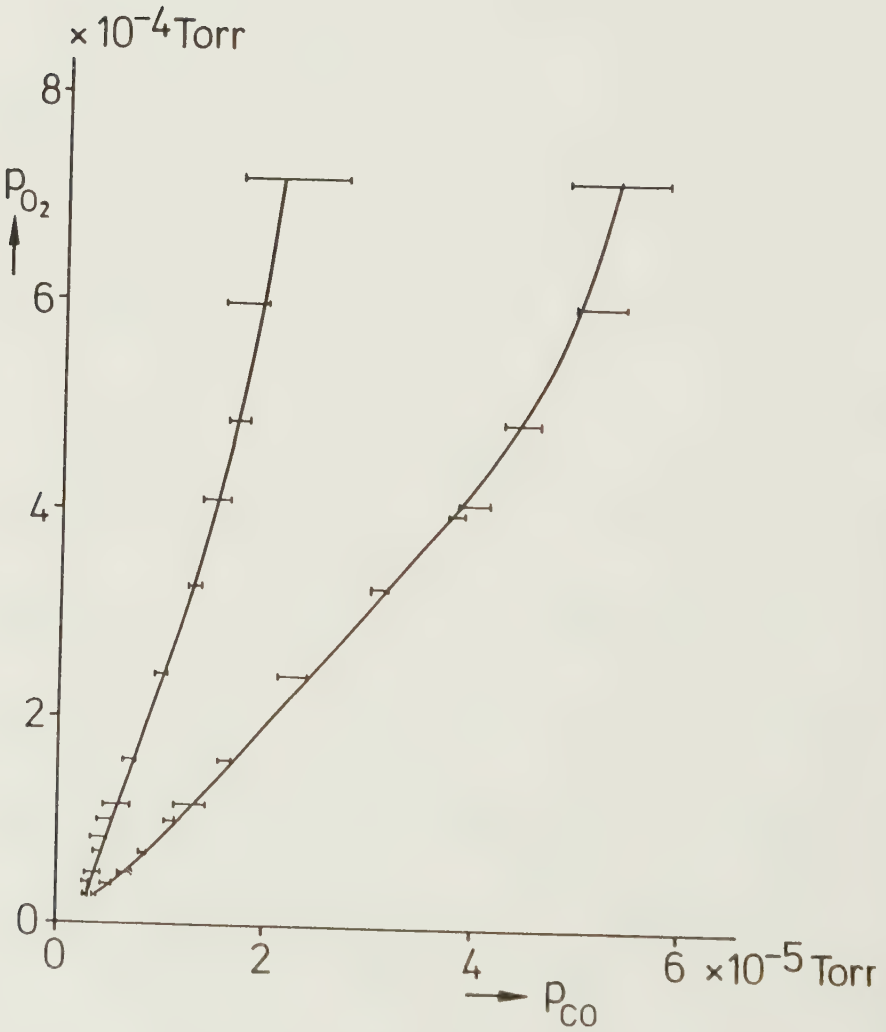


Abb. 4.4 Experimentell ermitteltes Zustandsdiagramm des oszillatorischen Verhaltens in der Parameterebene p_{CO}/p_{O_2} für $T = 480,0 \text{ K}$

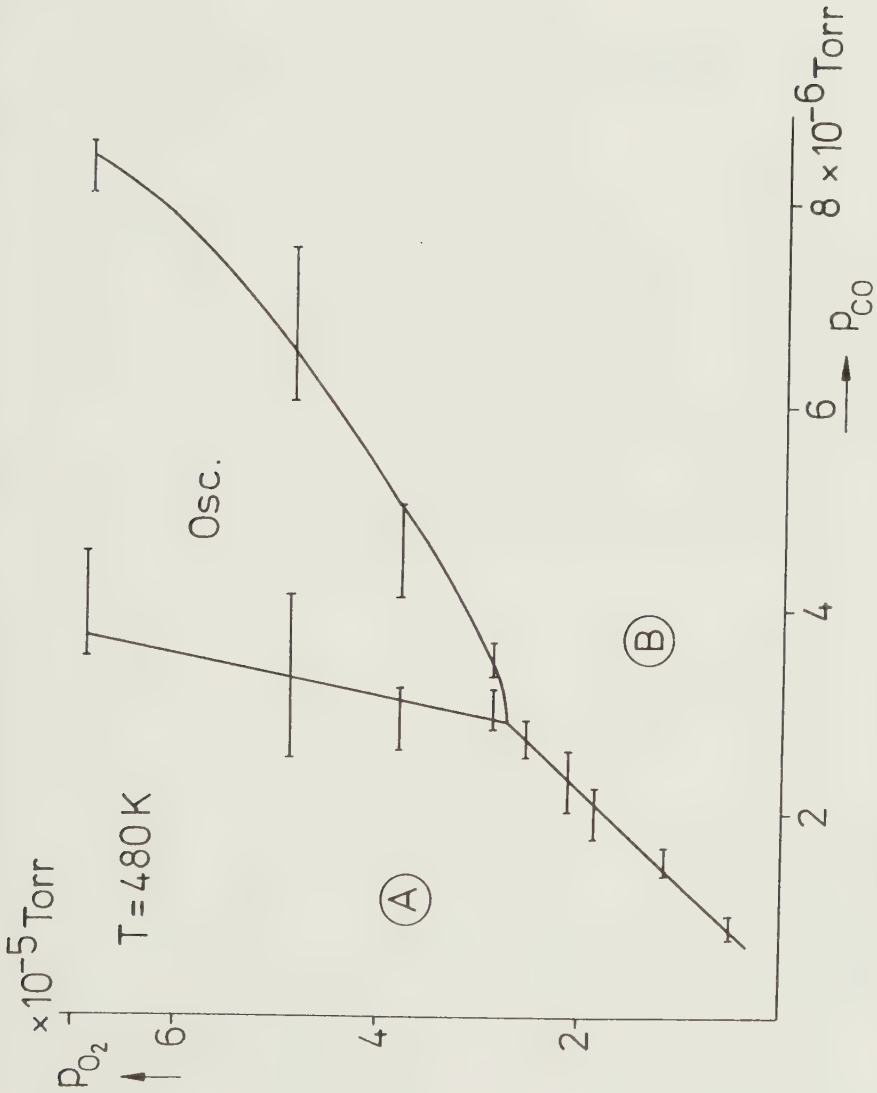


Abb. 4.5 Experimentell ermitteltes Zustandsdiagramm in der Parameterebene p_{CO}/p_{O_2} in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes (p_c) für $T = 480,0 \text{ K}$

Somit sind die Regionen für Mono- und Bistabilität sowie für oszillatorisches Verhalten in der Parameterebene p_{O_2}/p_{CO} abgesteckt.

4.2.2 Verhalten beim schrittweisen Durchqueren des Zustandsdiagramms

Eine typische Durchquerung des Zustandsdiagramms für $p_{O_2} = 6,45 \times 10^{-5}$ Torr also im oberen Bereich des Diagramms in Abb. 4.5, soll stellvertretend für das qualitativ ähnliche Verhalten im ganzen Zustandsdiagramm näher untersucht werden. Es wird bei den festgehaltenen Betriebsparametern p_{O_2} , T der CO -Partialdruck langsam schrittweise erhöht. Im Gebiet der unteren Bereichsgrenze begannen sich die Oszillationen zunächst vom $\Delta\varphi$ -Niveau der sauerstoffbedeckten Fläche rasch abzulösen (Abb. 4.6 und Abb. 4.7), um schließlich unter Zunahme der Oszillationsfrequenz ihre Lage zwischen den beiden ausgezeichneten $\Delta\varphi$ -Niveaus einzunehmen (Abb. 4.8).

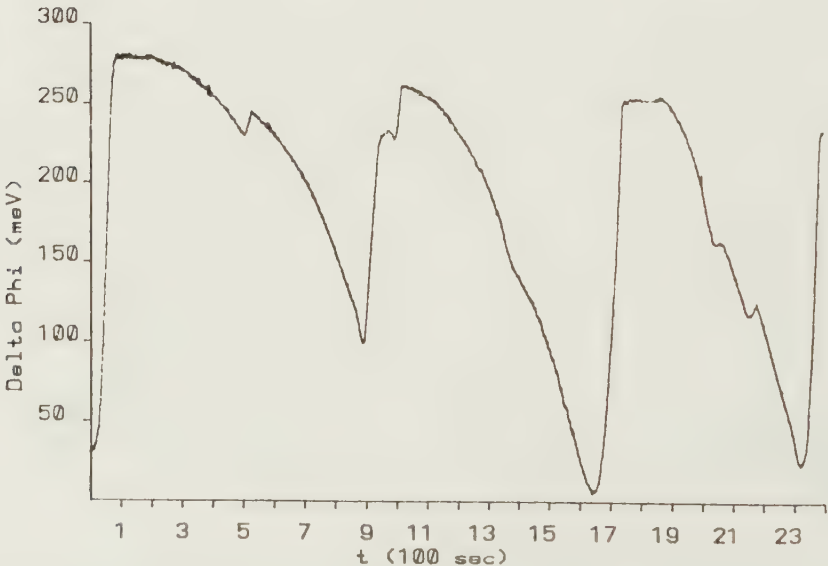


Abb. 4.6 Oszillatorisches Verhalten an der unteren (p_{CO} -)Bereichsgrenze
(Betriebsparameter: $p_{CO} = 3,6 \times 10^{-6}$ Torr, $p_{O_2} = 6,45 \times 10^{-5}$ Torr
 $T = 480,4$ K)

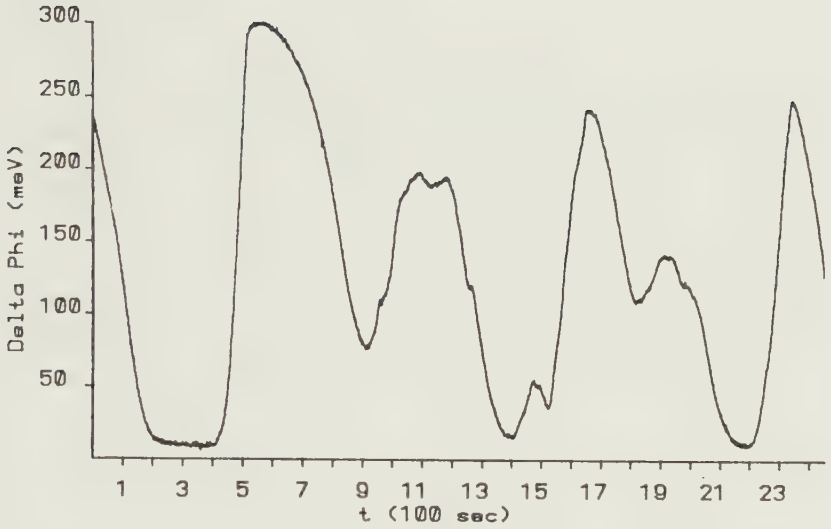


Abb. 4.7 $p_{CO} = 4,0 \times 10^{-6}$ Torr (weitere Betriebsparameter siehe Abb. 4.6)

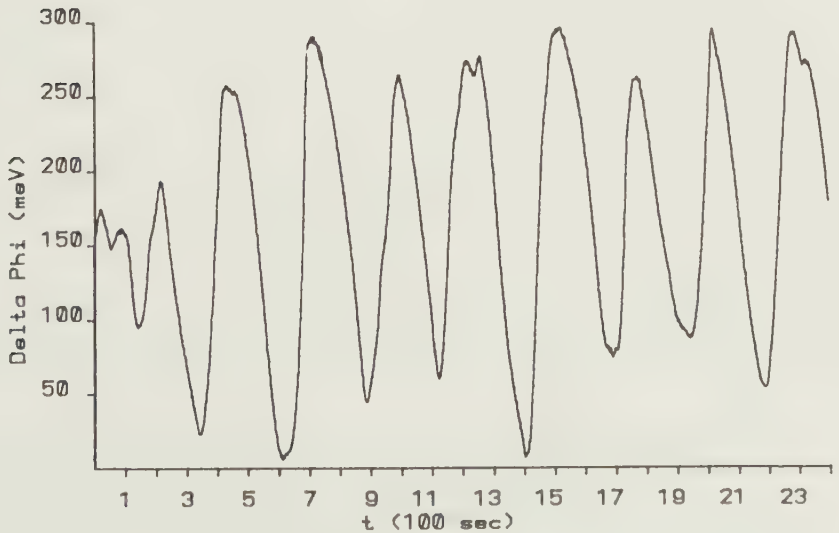


Abb. 4.8 $p_{CO} = 6,9 \times 10^{-6}$ Torr: Die Oszillationen liegen zwischen den beiden ausgezeichneten $\Delta\varphi$ -Niveaus (weitere Betriebsparameter siehe Abb. 4.6)

Das Sterben an der CO-Hochdruckgrenze des Bereiches wird eingeleitet durch ein Absetzen der Oszillationen auf das Niveau der CO-bedeckten Pt(100)-Fläche unter Auslassung von Schwingungen (Abb. 4.9).

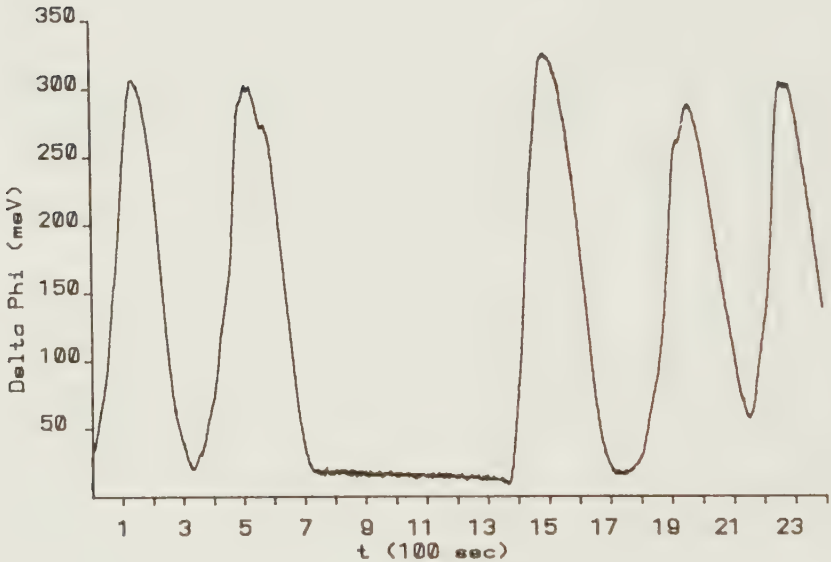


Abb. 4.9 $p_{CO} = 8,5 \times 10^{-6}$ Torr: Das Aussterben der Oszillationen geht einher mit hoher Amplitude (weitere Betriebsparameter siehe Abb. 4.6)

An beiden Bereichsgrenzen sterben die Oszillationen also nicht durch eine Verkleinerung der Amplituden, sondern ganz im Gegenteil, mit die höchsten experimentell erzielbaren $\Delta\varphi$ -Amplituden waren an den Bereichsgrenzen zu beobachten.

Dieses Verhalten deutet auf eine harte Bifurkation hin.

Eine systematische statistische Amplitudenauswertung, wie sie bei den Modulations- bzw. den Wasserstoffexperimenten durchgeführt wurde, war wegen der geringen Oszillationsfrequenzen von 1 ~ 2 mHz (vgl. Wasserstoffexperimente: 100 mHz, 3.4.2) nicht möglich.

Abbildung 4.9 zeigt den Gang der Oszillationsfrequenzen beim eben beschriebenen Durchschreiten des Zustandsdiagramms parallel zur Abszisse ($p_{O_2} = 6,45 \cdot 10^{-5}$ Torr).

Die Lage des Frequenzmaximums war bei allen Untersuchungen immer mit Oszillationen verknüpft, die keine der beiden ausgezeichneten $\Delta\varphi$ -Niveaus berührten, befand sich jedoch keinesfalls immer in der Bereichsmitte.

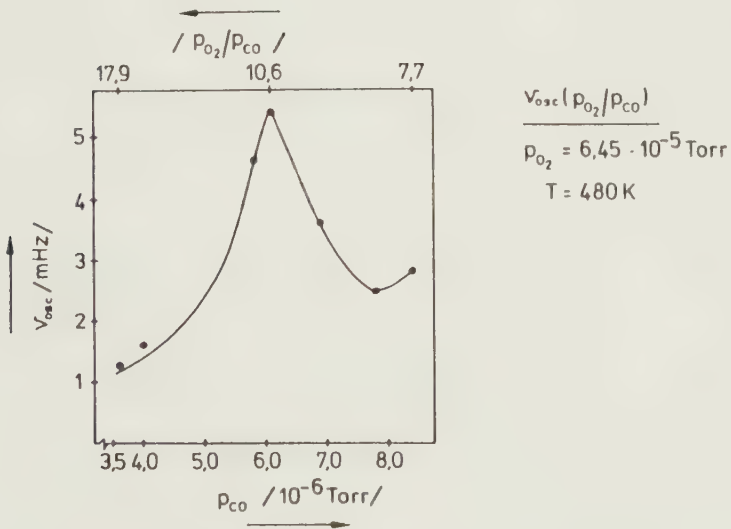


Abb. 4.10 Frequenzverhalten beim Durchschreiten des Phasengebiets oszillatorischen Verhaltens (vgl. Abb. 4.5)

4.2.3 Interpretation im Rahmen von Modellvorstellungen

In Abschnitt 3.2 wurde die zunächst verwirrend anmutende phänotypische Vielfalt des Oszillationsgeschehens beschrieben, welche erst durch Inspektion des Zustandsdiagramms verständlich wird.

Bei kleinen p_{CO} -Werten bewegt sich das System sehr langsam auf das $\Delta\gamma$ -Niveau der CO-bedeckten Fläche zu, im Falle eines geringfügig höheren und eines hohen p_{CO}/p_{O_2} -Wertes hingegen erfolgt dieser Übergang deutlich schneller (vgl. Abb. 4.6 mit Abb. 4.8, 4.9).

Rasch erfolgt in jedem Fall der Übergang vom $\Delta\gamma$ -Niveau der CO- zur sauerstoffbedeckten Fläche, was mit der Annahme einer autokatalytischen Abreaktion von CO_{ad} in Einklang steht.

Eine LEED-Inspektion der Oberfläche zwischen den $\Delta\gamma$ -Aufnahmen, die sich aus experimenteltechnischen Gründen auf den unteren Teil des Zustandsdiagramms beschränken mußte, ließ im Bereich von Region A, also im Bereich niedriger p_{CO} -Werte (vgl. Abb. 4.5) die Zusatzreflexe der komplexen Sauerstoffstruktur /113/, in der Region B die $c(2 \times 2)$ -Überstruktur von CO_{ad} erkennen.

Nahe dem kritischen Punkt (p_c) setzte sich das Beugungsbild aus einer Überlagerung von hex- und $c(2 \times 2)CO$ -Reflexen zusammen.

Im Oszillationsgebiet war ein Kommen und Gehen der hex- und $c(2 \times 2)$ -Struktur zu erkennen /38/.

Zunächst ist es bemerkenswert, daß man es beim Übergang von Gebieten monostabilen Verhaltens (für $p_{O_2} > p_{O_2, \text{krit.}}$) mit einem diskontinuierlichen Einsatz und nicht einem langsamen Anwachsen der Oszillationsamplituden zu tun hat. Man spricht in diesem Zusammenhang bei einer solch drastischen Änderung des qualitativen Verhaltens auch von einer harten Bifurkation /114,115/. Eine Parallele zur Abszisse in Abb. 4.5 durch p_c trennt dann das Gebiet im p_{O_2}/p_{CO} -Zustandsdiagramm ab, in welchem Bistabilität auftreten kann; darüber liegen die Teilgebiete von A, B mit monostabilem $\Delta\gamma$ -Verhalten, welche durch das Oszillationsgebiet (Osc) voneinander separiert sind (vgl. Abb. 4.4, 4.5).

Durchgeführte Modellrechnungen /105/ zeigen qualitativ identisches Verhalten.

Auch in den Kalkulationen öffnet sich der Oszillationsbereich zu höheren Drücken hin, um im Niederdruckbereich in einen errechneten p_c zu münden, dessen Lage für $T = 480 \text{ K}$ mit $p_{O_2} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ Torr}$, $p_{CO} = 1,73 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ($p_{O_2}/p_{CO} = 21,4$) angegeben wird /105/.

Im Vergleich dazu betrugen die experimentellen Werte: $p_{O_2} = 2,8 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{CO} = 2,8 \times 10^{-6}$ ($T = 480 \text{ K}$; $p_{O_2}/p_{CO} = 10,0$) /38/.

Die experimentellen Untersuchungen zum Existenzbereich von Oszillationen in der Parameterebene p_{CO} zu p_{O_2} haben folgende Resultate ergeben:

- Für $T = 480 \text{ K}$ wird ein Zustandsdiagramm mit harter Bifurkation und kritischem Punkt (p_c) erhalten.
- Für ein niedriges $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnis (A in Abb. 4.5) wird ein monostabiler stationärer Zustand erreicht, der sowohl aus hex- wie auch aus sauerstoffbedeckter (1x1)-Phase besteht. Die CO-Adsorption ist zu langsam, um die Sauerstoffbedeckung so weit zu reduzieren, daß oszillatorisches Verhalten auftritt.
- Ist das $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ -Verhältnis hoch, wird eine stabile CO-bedeckte Oberfläche ausgebildet: es resultiert Monostabilität. Die Sauerstoffadsorption ist inhibiert.
- Im Oszillationsgebiet läuft das System periodisch eine überwiegend sauerstoff- und CO-bedeckte Oberfläche an.

Insgesamt läßt sich zum Vergleich des experimentellen und kalkulierten Zustandsdiagramms /105/ sagen, daß eine Angleichung zwischen Theorie und Experiment bezüglich Lage und Flächeninhalt des Oszillationsbereichs durch eine Quantifizierung der Defektkonzentration (vgl. 4.1) einerseits und eine Optimierung der für die Kalkulation herangezogenen Parameter andererseits erreicht werden könnte.

Zustandsdiagramme ähnlicher Form sind bezüglich der Konzentrationen der Edukte des BZ-Oszillators ermittelt worden /116/.

4.3 Zustandsdiagramm in der Parameterebene p_{CO}/T

4.3.1 Kontinuierliche Aufnahme des Zustandsdiagramms

In einer weiteren Serie von Experimenten wurde versucht, das Zustandsdiagramm für oszillatorisches Verhalten in der Parameterebene p_{CO}/T für $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ aufzunehmen. Es wurde dabei wie folgt vorgegangen: Nach dem Einstellen von Oszillationen bei $T = 460 \text{ K}$ wurde schrittweise der p_{CO} -Wert soweit erhöht, daß die Oszillationen auf dem $\Delta\varphi$ -Niveau der CO-bedeckten Fläche ausstarben. Mit Hilfe eines Dreiecks-Rampengenerators wurde mit der kleinsten, experimentell erreichten Aufheizrate $\beta = 7 \times 10^{-3} \text{ K s}^{-1}$ das Kristallheizsystem angesteuert und das $\Delta\varphi$ -Signal von dem rechnergestützten Meßsystem aufgezeichnet. Den typischen Verlauf eines solchen Experiments

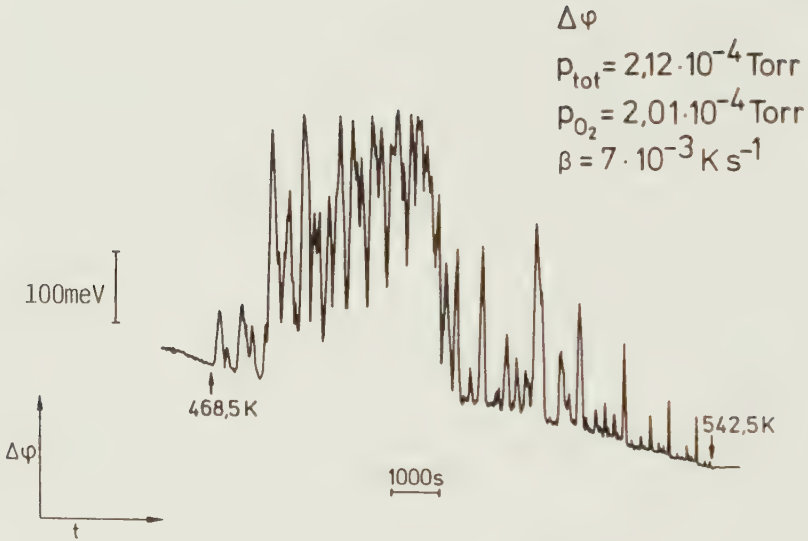


Abb. 4.11 Aufheizexperiment zur Bestimmung der T-Bereichsgrenzen

zeigt Abb. 4.11 für einen Gesamtdruck von $2,12 \times 10^{-4} \text{ Torr}$. Der p_{CO} -Wert wurde aus der Differenz der beiden IM-Ablesungen ohne weitere Korrekturen ermittelt; als Bereichsgrenzen wurden die jeweils erste und letzte auftretende Oszillation gewertet. Insgesamt wurden in Langzeitexperimenten acht Aufheizkurven gefahren (vgl. Abb. 4.12, 4.13). Da die Temperaturgrenzen auch bei der kleinsten experimentell zugänglichen Heizrate geringfügig davon abhingen, von welcher Seite sie durchlaufen wurden, erfolgte lediglich eine Auswertung der durch Aufheizexperimente gewonnenen Daten.

Die Oszillationen starben an den beiden Bereichsgrenzen auf dem $\Delta\phi$ -Niveau der CO-bedeckten Fläche mit relativ hoher Amplitude. Das Verhalten ähnelt somit dem bei der Gewinnung des $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ -Zustandsdiagramms beobachteten Erscheinungen.

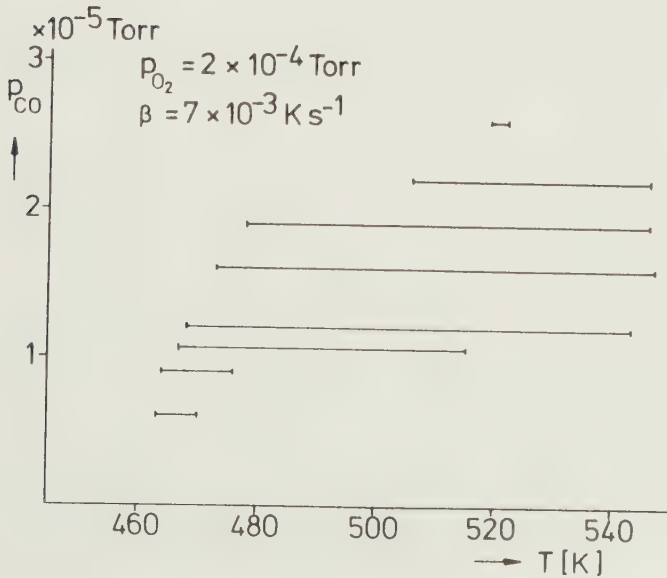
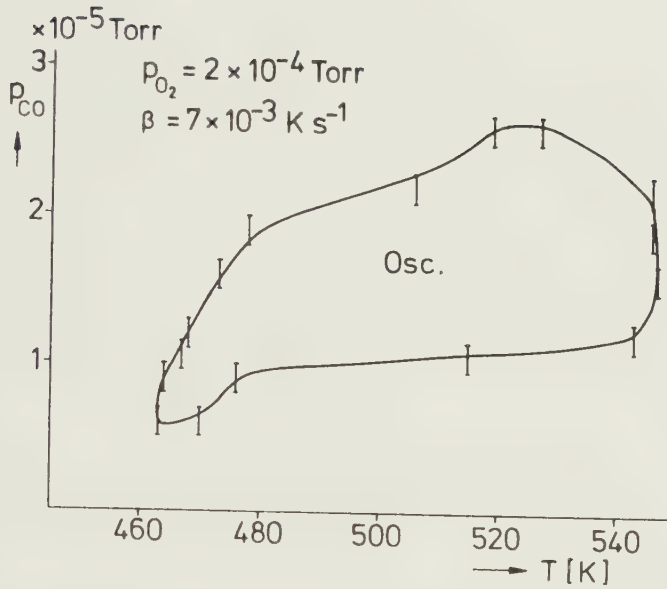


Abb. 4.12, 4.13 Experimentell ermitteltes Zustandsdiagramm in der Parameterene p_{CO}/T

4.3.2 Verhalten beim schrittweisen Durchqueren des Zustandsdiagramms

Beim schrittweisen Durchqueren des Temperaturdiagramms im Hochdruckbereich für $p_{O_2} = 79 \times 10^{-4}$ Torr von 487,0 bis 555,3 K wurde nach der Temperaturänderung jeweils nach 30minütiger Verzögerung mit der Aufzeichnung der $\Delta\varphi$ -Zeitreihe begonnen. Der Temperaturbereich betrug bei $p_{O_2} = 20 \times 10^{-5}$ Torr ~ 85 K, bei 79×10^{-5} Torr ~ 70 K.

Qualitativ ähnelt das beobachtete Verhalten dem Durchqueren des Zustandsdiagramms p_{CO}/p_{O_2} (vgl. 4.2.2).

Die Oszillationen sterben an den Bereichsgrenzen auf dem Niveau der CO-bedeckten Fläche mit sehr großen Amplituden aus (harte Bifurkation Abb. 4.14).

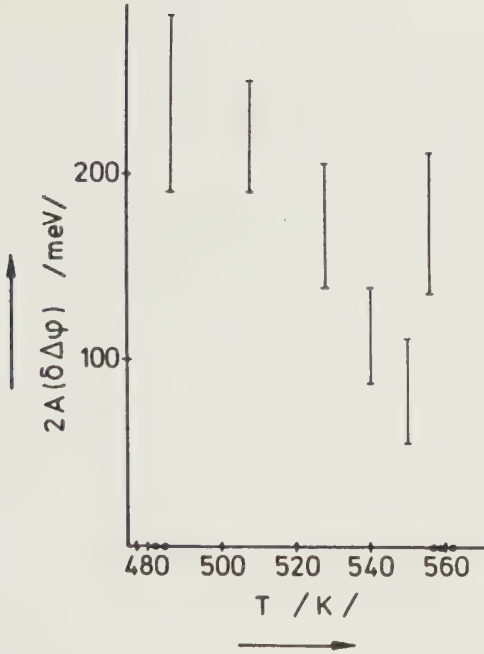
Die Oszillationsfrequenz geht beim Durchschreiten des Existenzbereichs durch ein Maximum, wobei sie bis zum Vierfachen der Randwerte annehmen kann; wie auch beim Durchschreiten des p_{CO}/p_{O_2} -Zustandsdiagramms beobachtet (Abb. 4.15).

Eine Arrhenius-Auftragung der Oszillationsfrequenzen des ansteigenden Frequenzastes (Abb. 4.15) ergab eine formale Aktivierungsenergie von 20 kcal/mol; (vergleiche in diesem Zusammenhang die Aktivierungsenergie für den Phasenübergang $1 \times 1 / \text{hex}$, der in der Literatur mit 25 kcal/mol angegeben wird) /117/.

Mit steigender Temperatur lösen sich die Oszillationen von dem $\Delta\varphi$ -Niveau der CO-bedeckten Fläche ab, um keines der beiden ausgezeichneten Niveaus mehr zu berühren. Das Aussterben an der oberen Bereichsgrenze geht mit der Auslassung einzelner Schwingungen einher.

Die Tatsache, daß die Oszillationen in einem begrenzten Temperaturbereich auftreten, war schon von früheren Experimenten bekannt /33/, jedoch liegen hiermit die ersten Datensätze zur Aufstellung eines vollständigen Zustandsdiagramms in der Parameterebene p_{CO}/T vor.

Aufgrund der gegenüber O_{ad} deutlich niedrigeren Desorptionsenergie von CO_{ad} wird das Geschehen bei Temperaturerhöhung hauptsächlich durch die Verschiebung des CO-Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts einerseits und durch eine Erleichterung des Phasenübergangs andererseits gesteuert

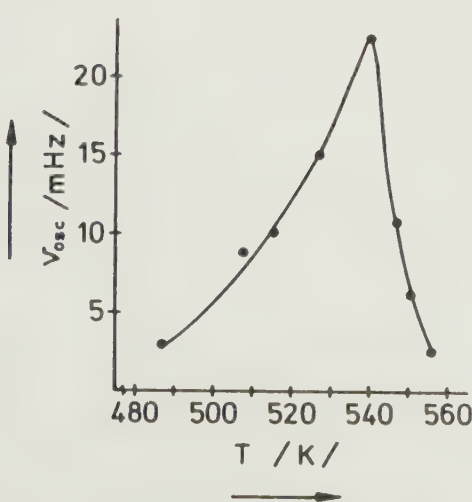


$$\Delta\varphi$$

$$p_{O_2} = 79 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

$$p_{\text{tot}} = 85 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

Abb. 4.14 Oszillationsamplituden beim Durchqueren des p_{CO}/T -Zustandsdiagramms im Hochdruckbereich



$$\nu_{\text{osc}}(T)$$

$$p_{O_2} = 79 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

$$p_{\text{tot}} = 85 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

Abb. 4.15 Oszillationsfrequenz beim Durchschreiten des p_{CO}/T -Zustandsdiagramms im Hochdruckbereich

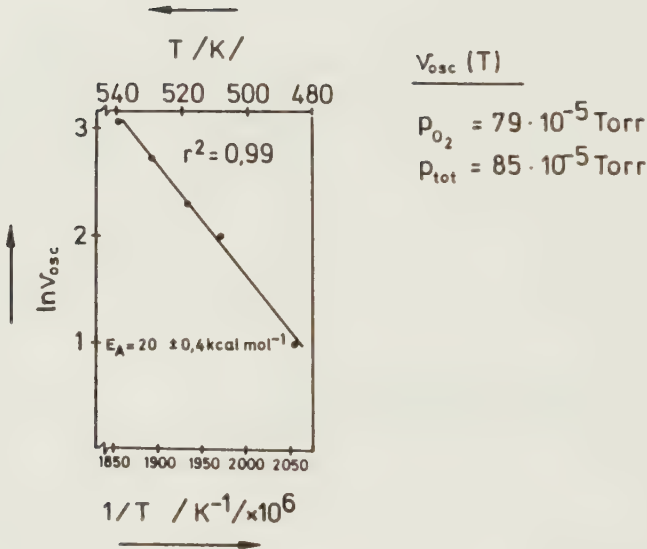


Abb. 4.16 Arrhenius-Auftragung für den ansteigenden Ast der Oszillationsfrequenzen in Abb. 4.15

Als qualitative Erklärung bietet sich an, daß für gegebene Drücke unterhalb einer bestimmten Temperaturgrenze die CO-Bedeckung zu hoch ist, um Sauerstoffadsorption zu ermöglichen, womit die Bedeckung niemals unter den Grenzwert für die $(1 \times 1) \rightarrow \text{hex}$ -Transformation sinkt. Über 540 K ist die CO-Bedeckung jedoch zu gering und die Bedingungen für den $\text{hex} \rightarrow (1 \times 1)$ -Übergang werden nie erreicht.

4.4 Regelmäßiges und aperiodisches Oszillationsverhalten

Nachdem die Zustandsdiagramme in den Parameterebenen p_{CO}/p_{O_2} und p_{CO}/T vorlagen, wurde untersucht, ob in Analogie zum BZ-Oszillator /119-122/ bei der katalytischen CO-Oxidation auf Pt(100) Bereiche mit überwiegend regelmäßigem (Abb. 4.3, 4.23) bzw. aperiodischem autonomen Verhalten (Abb. 4.2, 4.17, 4.21, 4.26) existieren.

Für derartige Untersuchungen ist es sinnvoll, sich nochmals die Voraussetzungen zu vergegenwärtigen, unter welchen oszillatorisches Verhalten in chemischen Systemen auftreten kann /111,112/.

Oszillatorische Vorgänge können weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht als zeitlich unbegrenztes Phänomen nur in stofflich durchströmten (thermodynamisch offenen) Systemen auftreten /112,118/.

Am Oszillationsgeschehen sind mehrere, untereinander gekoppelte kinetische Variable (x,y ...) beteiligt.

Oszillatorische Vorgänge sind, was ihre kinetischen Zusammenhänge betrifft, nichtlinear und enthalten jeweils mindestens einen autokatalytischen (und/oder autoinhibitorischen) Reaktionsschritt.

Im Prinzip kann eine Beschreibung mit mindestens zwei Variablen erfolgen /112/.

$$dx/dt = f_x(x,y)$$

$$dy/dt = f_y(x,y)$$

Durch Eliminierung der Zeit (Quotientenbildung) erhält man ein x,y-Koordinatensystem, in welchem für jeden Zustandspunkt (x_i, y_i) die Richtung des Weges beschrieben wird, auf dem sich dieser ändert.

$$dy/dx = \frac{f_y(x,y)}{f_x(x,y)}$$

Man erhält so ein zeitfreies (zweidimensionales) Phasenporträt des Systems (Response-Response-Kurve). Die für jeden Punkt gegebenen Reaktionsvektoren bilden zusammenhängende Zustandsbahnen (Trajektorien). Liegt quasistationäres oszillatorisches Verhalten vor, so tritt ein Grenzzyklus auf, in den alle Trajektorien einmünden (vgl. z.B. Abb. 4.24).

Das System bewegt sich unaufhörlich auf dieser Bahn in einem quasistationären Zustand, die Projektion auf die Achsen ergibt die Oszillation der beiden Zustandsvariablen /123,124/.

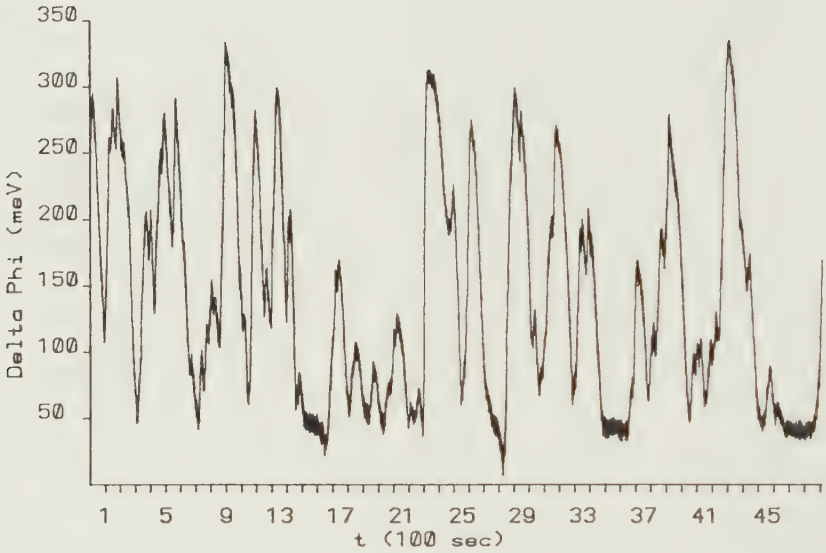


Abb. 4.17 Typische $\Delta\varphi$ -Zeitserie (4096 Punkte), $p_{O_2} = 30,0 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{tot} = 32,6 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 498,3$ K; aperiodisches autonomes Verhalten



Abb. 4.18 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt, gewonnen aus der $\Delta\varphi$ -Zeitserie (vgl. Abb. 4.17) durch Rekonstruktion ($\tau = 23,6$ s)

Nun besteht die prinzipielle experimentelle Schwierigkeit der simultanen meßtechnischen Erfassung mehrerer Variabler des Systems; so kann z.B. die gleichzeitige LEED/ ΔP -Aufnahme nicht erfolgen und Langzeit-LEED-Aufzeichnungen sind ebenfalls ausgeschlossen.

Andererseits ist es möglich, diese Informationen aus dem dynamischen Verhalten einer Zeitserie zu rekonstruieren, wie zuerst Takens vorgeschlagen hat /125/.

Man kann mit einem Datensatz operieren, der durch die Verschiebung der X_i -Werte der Zeitserie ($X_i(t)$) um ein festes Intervall entsteht /126,128/. An die Wahl der Zeitverschiebung τ wird lediglich die Bedingung geknüpft, daß sie in der Größenordnung der Änderung der Entwicklung der Zeitserie liegt und daß eine lineare Unabhängigkeit der Variablen gegeben ist. Diese ist nicht sichergestellt, wenn τ versehentlich so gewählt wird, daß es ein Vielfaches einer in der Zeitserie vorkommenden Periode darstellt. Durch diese Rekonstruktion des Datensatzes der Zeitserie kann man einen Phasenraum $X_i(t)$, $X_i(t + \tau)$ aufspannen, wie es in Abb. 4.18 für eine aus 4096 Punkten bestehende Zeitserie von aperiodischem autonomen Verhalten (Abb. 4.17) geschehen ist.

Während bei Untersuchungen der BZ-Reaktion die Frequenzspektren der Fourier-Analyse oft zur Beschreibung von periodischem, quasiperiodischem und aperiodischem Verhalten herangezogen wurde /129/, zeigten Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit, daß sich die Darstellung im zweidimensionalen Phasenraum-Porträt besser für die Demonstration von Übergängen zwischen periodischem und aperiodischem Verhalten eignet.

Einem Vorschlag von C. und G. Nicolis folgend /126/ kann man dem durch Rekonstruktion gewonnenen zweidimensionalen Phasenraum-Porträt einer typischen, aperiodischen Zeitserie ein durch einen Zufallszahlen-Generator erzeugtes Bild gleicher Punktzahl gegenüberstellen.

Wie man in Abb. 4.19, 4.20 deutlich erkennt, erfüllen in diesem Fall die "Trajektorien" einen Abschnitt des Phasenraums ganz, was zeigt, daß im Gegensatz zu Abb. 4.18 bzw. 4.22, 4.26 keinerlei Korrelation vorliegt.

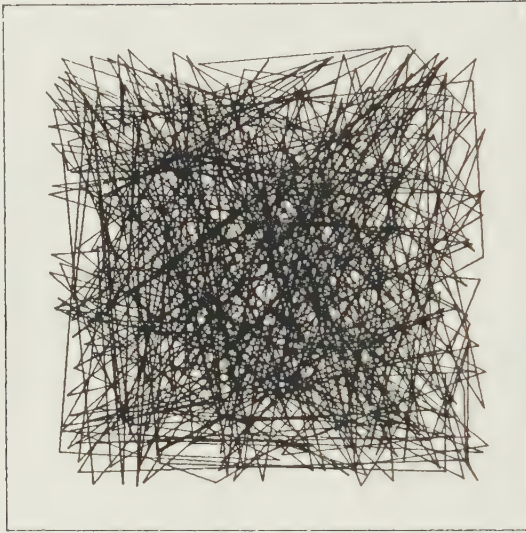


Abb. 4.19 Weißes Rauschen, erzeugt mit dem Zufallszahlen-Generator (Commodore 8296-D): 4096 Punkte (vgl. Abb. 4.18)

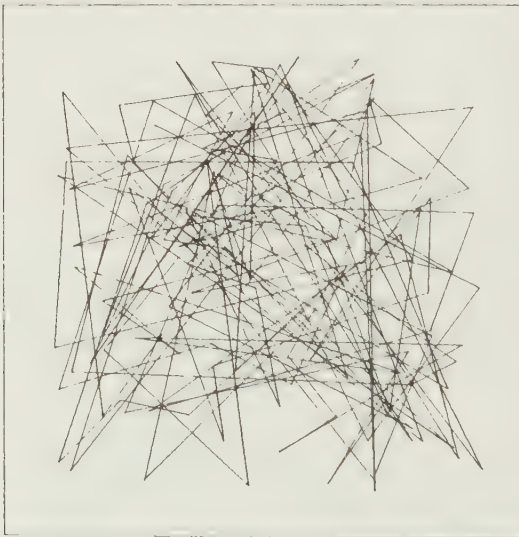


Abb. 4.20 Weißes Rauschen: 1024 Punkte (vgl. Abb. 4.22, 4.26)

Es war trotz intensiver Bemühungen beim experimentellen Durchqueren der Zustandsdiagramme nicht möglich, regelmäßiges autonomes oszillatorisches Verhalten reproduzierbar einzustellen oder dafür gar ein Zustandsdiagramm anzugeben.

Es können jedoch aufgrund des umfangreichen vorliegenden Materials einige qualitative Aussagen gemacht werden.

- Regelmäßige Oszillationen wurden bei niedrigen und hohen Gesamtdrücken, ausgehend vom $\Delta\varphi$ -Niveau der CO-bedeckten Fläche gefunden (Abb. 4.23).
- Oszillationen, die auf dem $\Delta\varphi$ -Niveau der sauerstoffbedeckten Fläche beginnen und enden, zeigten nur aperiodisches Verhalten.
- Im Bereich hoher Gesamtdrücke $p_{\text{tot}} \sim 10^{-4}$ bis 10^{-3} Torr wurden regelmäßige Oszillationen häufiger beobachtet. Dies mag unter anderem daran liegen, daß in diesem Druckbereich kleinste Flußänderungen ($\sim 1\%$) durch die Rückkopplungs-Stabilisierung des Gaseinlaßsystems eher ausgeglichen werden können.
- Streng regelmäßige Oszillationen, abgelöst von den beiden ausgezeichneten $\Delta\varphi$ -Niveaus, wurden nicht beobachtet.
- Der Übergang von periodischem zum aperiodischen Verhalten (bzw. vice versa) war häufig von Periodenverdopplung (vgl. Abb. 4.9, 4.25) begleitet.

Diese Aussagen beziehen sich auf die Konstanzhaltung der Betriebsparameter p_{CO} und p_{O_2} auf 1 % des Absolutwertes und einer Temperaturkonstanz von 0,2 K.

Der Übergang zwischen aperiodischem und periodischem autonomen Verhalten war durch die Wahl der Betriebsparameter im Experiment nicht steuerbar, was auch in Übereinstimmung mit den Modellrechnungen steht /105/, welche bei geringfügigen Änderungen der Betriebsparameter drastische Änderungen in der Musterbildung der Zeitserie zeigen. Aperiodisches Verhalten beinhaltet jedoch nicht das Fehlen jeglicher Korrelation, was der Vergleich der Abb. 4.18/4.19, 4.20; 4.21/4.22, 4.25/4.26 belegt.

Die Abbildungsfolge 4.21 bis 4.26 zeigt die spontane Ausbildung und den Zerfall regelmäßigen oszillatorischen Verhaltens in seiner zeitlichen Entwicklung bei konstanten Betriebsparametern $p_{\text{CO}}, p_{\text{O}_2}, T$ sowie die Evolution der durch Rekonstruktion erzeugten Phasenraum-Porträts.

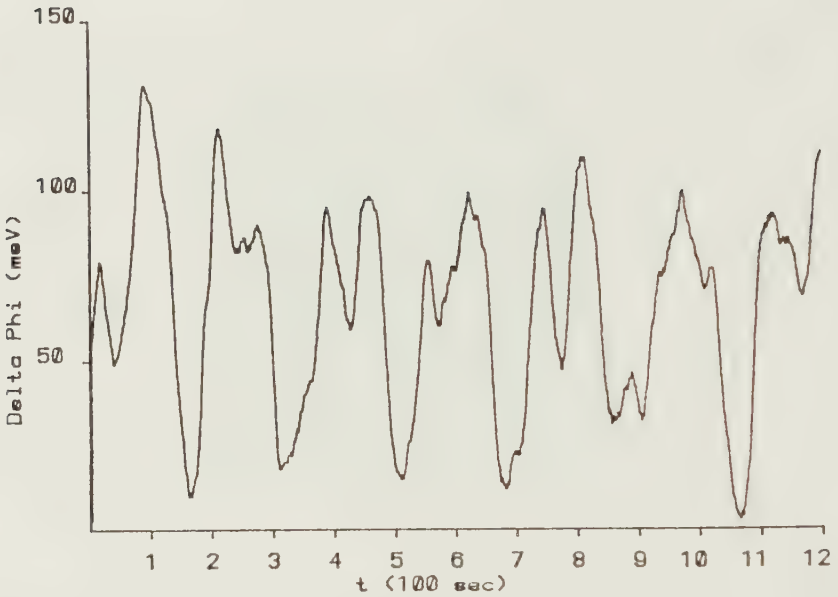


Abb. 4.21 $\Delta\Phi$ -Zeitreihe (1024 Punkte); Start: $t = 0$ s, $p_{O_2} = 7,75 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{tot} = 8,1 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 480$ K: aperiodisches autonomes Verhalten



Abb. 4.22 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt zur Zeitserie in Abb. 4.21
($\tau = 29,5$ s)

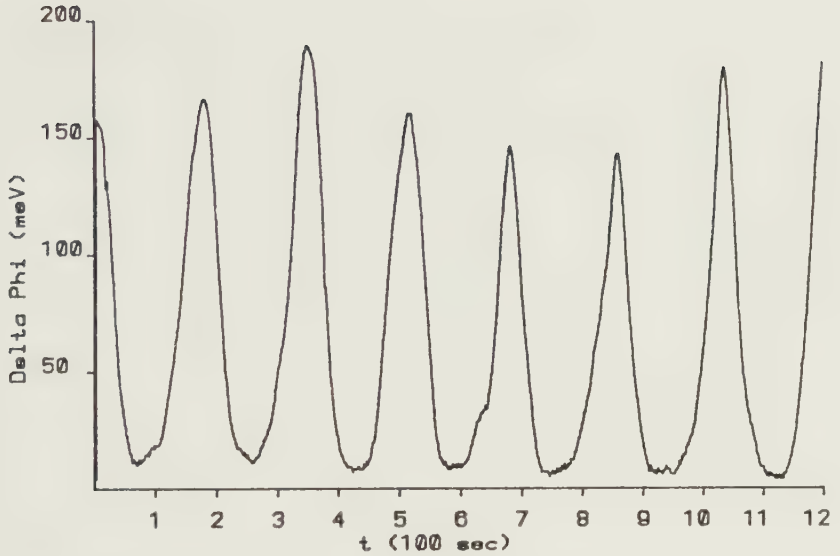


Abb. 4.23 $\Delta\Phi$ -Zeitreihe (1024 Punkte); Start: $t = 1500$ s (Betriebsparameter unverändert zu Abb. 4.21): periodisches autonomes Verhalten



Abb. 4.24 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt zur Zeitserie in Abb. 4.23 ($\tau = 29,5$ s)

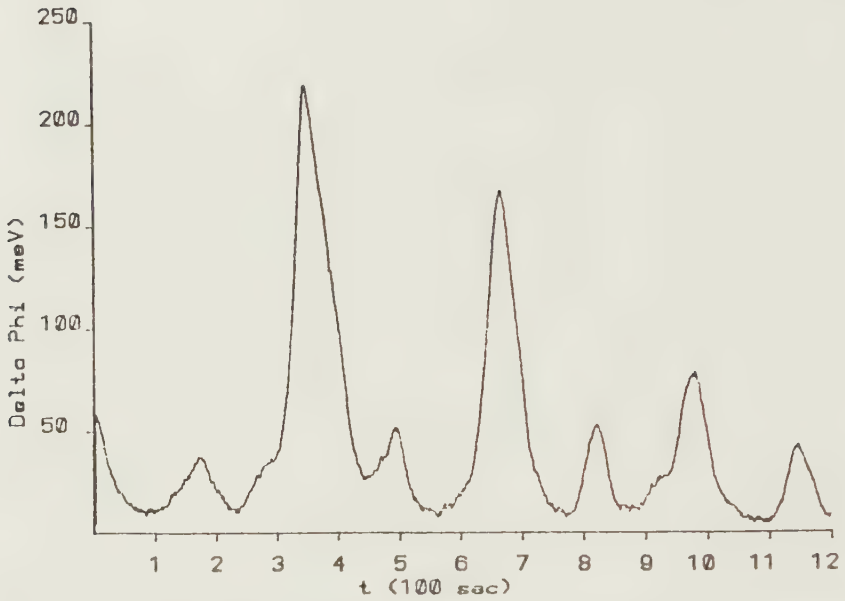


Abb. 4.25 $\Delta\Phi$ -Zeitreihe (1024 Punkte); Start: $t = 3000$ s (Betriebsparameter unverändert zu Abb. 4.21): aperiodisches Verhalten mit Ansatz zur Periodenverdopplung



Abb. 4.26 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt zur Zeitserie in Abb. 4.25 ($\tau = 29,5$ s)

Man erkennt die Einstellung eines Grenzyklusverhaltens (Abb. 4.24) sowie dessen Zerfall im Zuge von Periodenverdopplung (Abb. 4.26)

Weiterführende Rechnungen bezüglich der Musterbildung im autonomen oszillatorischen Verhalten der CO-Oxidation an Pt(100), etwa die Rekonstruktion von Attraktoren aus den Zeitserien und Bestimmung ihrer Dimensionalität, stehen bisher noch aus /130-132/.

Die nachfolgend beschriebenen Modulationsexperimente waren zunächst durch die Absicht motiviert, den Übergang zwischen aperiodischem und periodischem Verhalten experimentell in den Griff zu bekommen.

5. Modulationsexperimente

Nachdem die vorstehend beschriebenen Experimente gezeigt hatten, daß für regelmäßiges oszillatorisches Verhalten und dem damit verknüpften hohen Organisationsgrad der Oberfläche auch bei rigoroser Kontrolle und Variation geeigneter Betriebsparameter kein Zustandsdiagramm aufgestellt werden konnte, wurde der Versuch unternommen, den Übergang von aperiodischen /133-135/ zu streng periodischen Oszillationen durch rhythmische Systemreizung zu erreichen /39/.

Eine Motivation dabei war, daß beim Betrieb von Festbettreaktoren in der chemischen Verfahrenstechnik immer wieder von kritischen Exkursionen in Zusammenhang mit oszillatorischem Verhalten berichtet wird, wie von ersten Anstrengungen, instationäre Prozeßführung durch Pulsbetrieb in bestimmten Fällen einzuführen und somit eine Studie in einem definierten Modellsystem ein erster Schritt auf dem Weg zur Klärung dieser Phänomene sein kann /41-43,136,137/.

Andererseits ist es erst kürzlich bei einer, durch periodische Variation eines Edukts im kontinuierlich durchmischten Durchflußreaktor (CSTR) geführten BZ-Reaktion gelungen, Phänomene wie Synchronisation und chemische Resonanz zu untersuchen /138-140,165/.

5.1 Modulation des Betriebsparameters Temperatur

5.1.1 Variation der Erregungsfrequenz

Betrachtet man die Betriebsparameter $p_{CO}/p_{O_2}/T$ der untersuchten oszillierenden Reaktion, so zeigt sich, daß periodische Temperaturschwankungen experimentell einfach zu realisieren sind, andererseits gerade das Temperaturverhalten des oszillatorischen Geschehens auf der Oberfläche durch die Vielzahl der ineinander greifenden Teilschritte (zwei Adsorptions-, Desorptionsgleichgewichte, ein Phasenübergang, eine Oberflächenreaktion) nicht trivial zu beschreiben ist (vgl. 4.3).

Im Rahmen von Vorversuchen wurde somit ausgelotet, inwieweit die periodische Variation eines Betriebsparameters Aussichten auf die Kontrolle über regelmäßiges oszillatorisches Verhalten eröffnet, um parallel die experi-

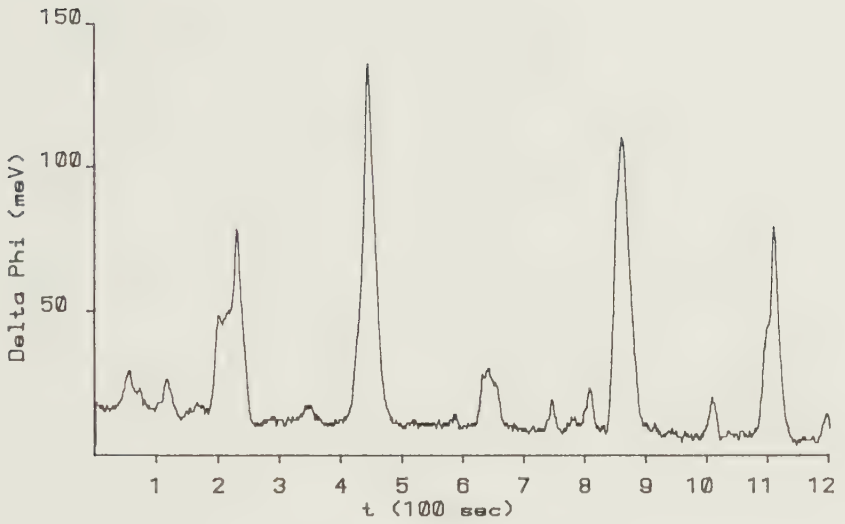


Abb. 5.1 Oszillationsverhalten unmittelbar vor der Temperaturmodulation,
 $p_{O_2} = 78 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{\text{tot}} = 82 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $T = 520 \text{ K}$

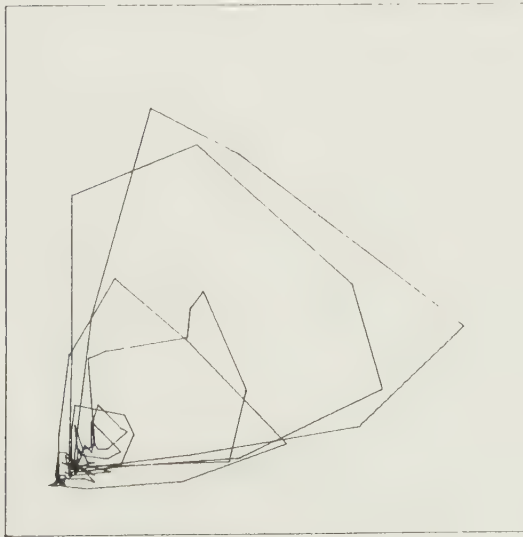


Abb. 5.2 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt ($\tau = 17,7 \text{ s}$) der Zeitserie
(1024 Punkte) in Abb. 5.1

mentellen Voraussetzungen zur periodischen Zuführung eines Reaktanden zu schaffen.

Um den Einfluß kleinster Störungen gering zu halten, wurde im Hochdruckbereich des p_{O_2}/p_{CO} -Zustandsdiagramms sowie im Tracking-Modus des Gaseinlaßsystems gearbeitet.

Nach der Einstellung von Oszillationen mit aperiodischem Verhalten (Abb. 5.1, 5.2) wurde bei der Erregungsamplitude 3,0 K das Frequenzverhalten des Systems untersucht.

Dazu wurde ein RC-Generator in das rückkopplungsstabilisierte Regelsystem /70/ der Kristallheizung eingeschaltet und in Vorversuchen ermittelt, daß bei Erregungsfrequenzen von 3 bis 45 mHz zwischen dem Ausgangssignal des Frequenzgenerators und dem Spannungsverlauf des auf der Kristallrückseite angepunkteten Thermoelements keine Phasendifferenz bei sinusförmiger Erregung auftrat.

Bedingt durch den Einfluß der nicht vollständig kontrollierbaren Abkühlgeschwindigkeit des Einkristalls im Vakuumsystem war der Bereich der Erregungsfrequenzen so nach oben hin beschränkt.

Nach der Einstellung von oszillatorischem Verhalten wurde die Temperaturmodulation zugeschaltet und etwa 20 Minuten später mit der Aufzeichnung der Zeitserie begonnen, um auf diese Weise sicherzugehen, ausschließlich das Langzeitverhalten des Systems unter den neuen Betriebsparametern zu erfassen. Schon nach etwa 20 Oszillationsperioden stellte sich ein charakteristisches, nur mehr leicht variierendes Muster in der $\Delta\varphi$ -Zeitserie ein.

Der Einfluß der Erregung dokumentiert sich zudem auch deutlich in dem entsprechenden Phasenraum-Porträt (Abb. 5.3, 5.4).

Für die weiteren Untersuchungen trat anstelle der umfangreichen optischen Inspektion der Zeitserie das durch eine Fourier-Analyse erhaltene Frequenzspektrum (Abb. 5.5) /164/.

Die $\Delta\varphi$ -Zeitserie ($f(t)$) wurde durch ein Rechenprogramm wie folgt approximiert:

$$f(t) = \sum (a_n \sin \omega_n t + b_n \cos \omega_n t)$$

Das Frequenzspektrum ergibt sich zu:

$$I(n) = a_n^2 + b_n^2$$

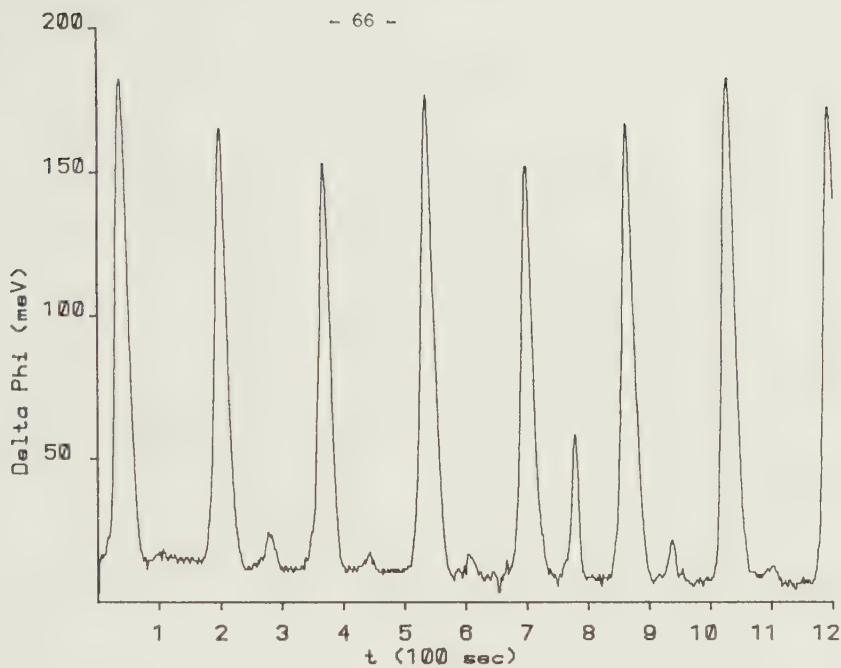


Abb. 5.3 Temperaturmodulation $A_{\text{mod}} = 3,0 \text{ K}$, $\nu_{\text{mod}} = 12 \text{ mHz}$ (Betriebsparameter wie in Abb. 5.1): $1/2$ -subharmonisches Verhalten

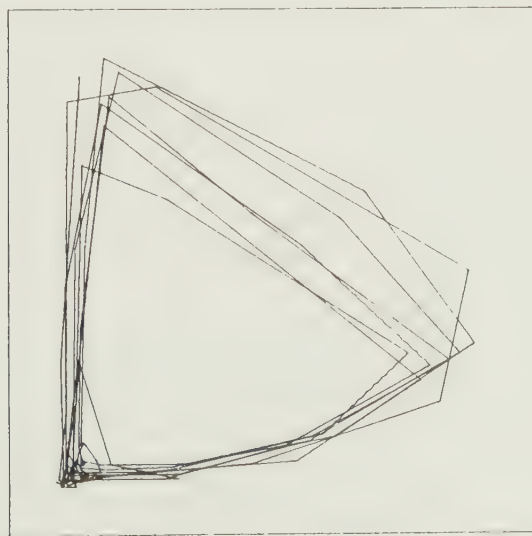


Abb. 5.4 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt ($\tau = 17,7 \text{ s}$) der Zeitserie (1024 Punkte) in Abb. 5.3

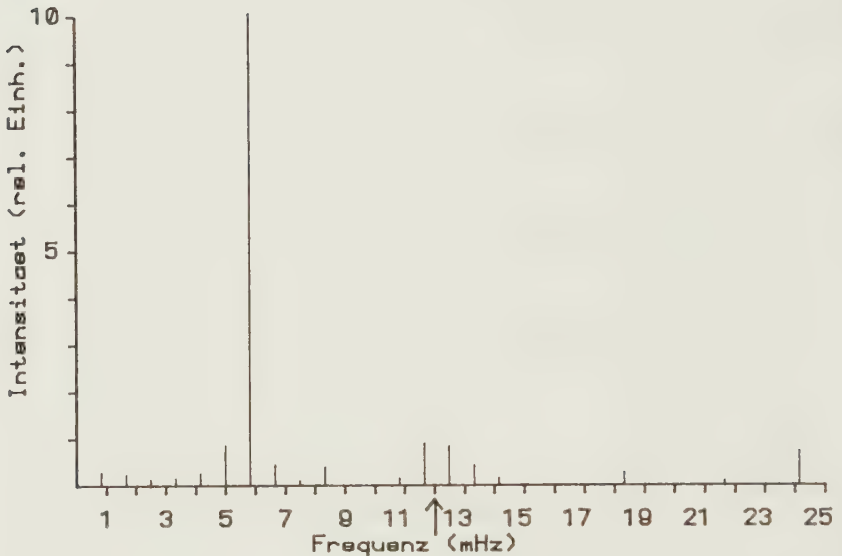


Abb. 5.5 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie in Abb. 5.3;

$$A_{\text{mod}} = 3,0 \text{ K}, \quad \nu_{\text{mod}} = 12 \text{ mHz: } 1/2\text{-subharmonisches Verhalten}$$

Dabei wurden für p Punkte der Zeitserie, deren Punkte in Intervallen von 1,2 s durch 16fache Vormittlung des Interfaces gewonnen wurden, $p/2$ Fourier-Koeffizienten ($I(n)$) erhalten.

In der Darstellung des Frequenzspektrums wurde auf den größten Koeffizienten normiert und alle Koeffizienten mit einer relativen Intensität von mindestens 0,5% berücksichtigt.

Bei der Untersuchung des Frequenzverhaltens wurde im Rahmen der Vorversuche zunächst nur die Lage des intensivsten Fourier-Koeffizienten als Hauptfrequenz berücksichtigt. Dieses Verfahren wird auch von anderen Autoren bei der Untersuchung oszillatorischen Verhaltens beschritten /141/.

In Abb. 5.6 ist der Zusammenhang zwischen dem Langzeitverhalten der Oszillations- und der Erregungsfrequenz dargestellt, welche durch schrittweise Erhöhung der Modulationsfrequenz für $A_{\text{mod}} = 3,0 \text{ K}$ erhalten wurde.

$$\frac{\Delta T - \text{mod}(\sin)}{A_{\text{mod}} = 3,0 \text{ K}}$$

$$P_{O_2} = 78 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

$$P_{\text{tot}} = 82 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

$$T = 520 \text{ K}$$

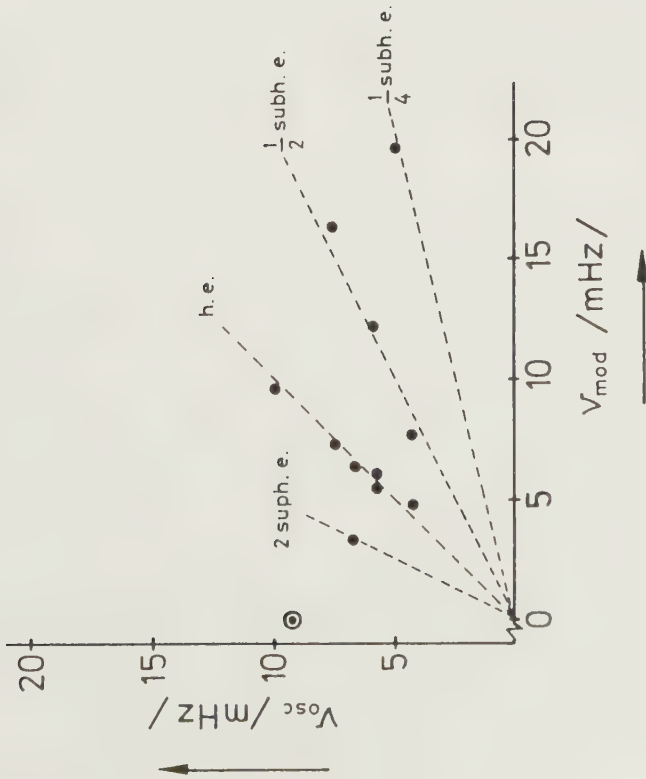


Abb. 5.6 Frequenzverhalten bei Temperaturmodulation

Im Zusammenhang mit Untersuchungen von Synchronisationsverhalten oszillierender Systeme bei externer rhythmischer Erregung wird von harmonischem Entrainment dann gesprochen, wenn nach dem Abklingen des Transientenverhaltens das System in seinem oszillatorischen Verhalten der Erregung mit fester Phasenbeziehung periodisch folgt /138,142/.

Je nachdem, ob die Oszillationsfrequenz die der Erregung übersteigt oder kleinere Werte annimmt, spricht man von super- bzw. subharmonischem Entrainment (Abb. 5.3, 5.5), wobei der Quotient: Hauptfrequenz der erregten Oszillationen/Erregungsfrequenz zur genaueren Bestimmung vorangestellt wird.

Bei sinusförmiger Erregung und einer Oszillationsamplitude von 3,0 K ($T = 520,0$ K) wurde bei kleinen Erregungsfrequenzen schwach ausgeprägtes 2-superharmonisches, bei hohen Erregungsfrequenzen (> 20 mHz) 1/4-subharmonisches Verhalten beobachtet. Im letzteren Fall bildeten sich Dreier- und Vierergruppen in der Zeitserie (Abb. 5.7).

Relativ leicht war 1/2-subharmonisches Verhalten zugänglich (vgl. Abb. 5.3 bis 5.5), wobei jedoch gelegentlich eine Zwischenoszillation mit mehr oder minder ausgeprägter Amplitude auftritt (Abb. 5.3, $t = 775$ s).

Der Übergang zwischen quasiperiodischem und harmonischem Verhalten reagierte sehr sensitiv auf die Erregungsfrequenz, deren Variation aus experimentellen Gründen vorläufig nur in Schritten von 0,25 mHz erfolgen konnte. Der Übergang zwischen 1/2-subharmonischem und harmonischem Entrainment war aus diesem Grund sehr schwer zu erreichen, und er dokumentierte sich meist nur in einer Erhöhung der Amplituden (Abb. 5.8), der "Zusatzoszillationen" (vgl. 5.2.3).

Festzuhalten ist, daß die Hauptfrequenz der der Modulation vorausgehenden Zeitserie keine ausgezeichnete Rolle spielt (vgl. Abb. 5.6, $\nu_{\text{mod}} = 0$ mHz). Nach Abschalten der Erregung kehrt das System zu einem der Ausgangssituation ähnlichen Frequenzverhalten zurück.

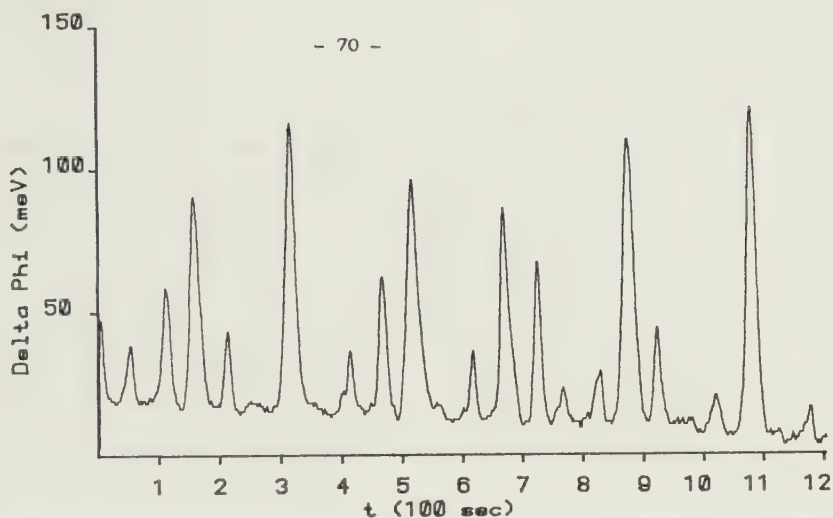


Abb. 5.7 Temperaturmodulation $A_{\text{mod}} = 3,0 \text{ K}$, $\nu_{\text{mod}} = 19,6 \text{ mHz}$ (Betriebsparameter wie in Abb. 5.1): 1/4-subharmonisches Verhalten

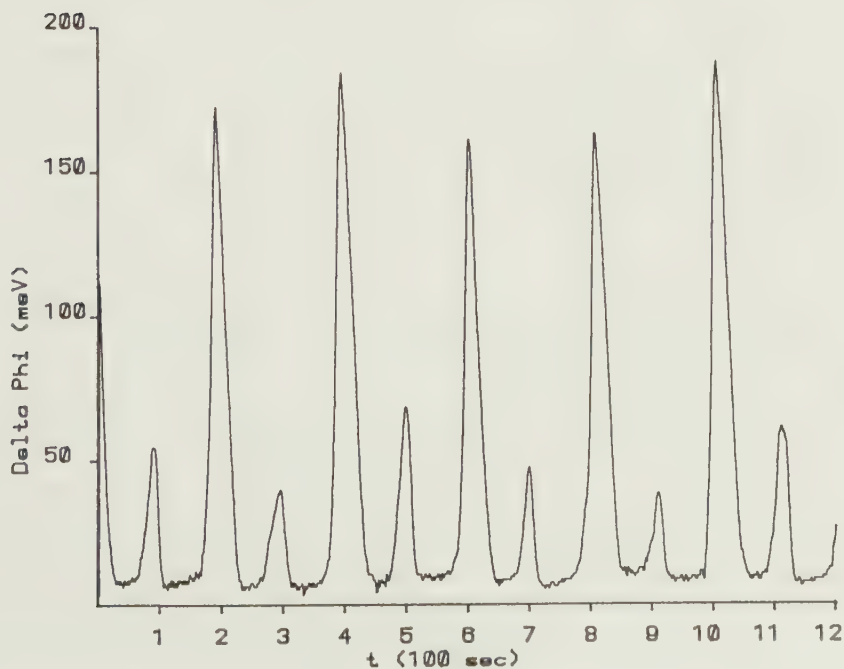


Abb. 5.8 Temperaturmodulation $A_{\text{mod}} = 3,0 \text{ K}$, $\nu_{\text{mod}} = 9,6 \text{ mHz}$ (Betriebsparameter wie in Abb. 5.1): Übergang zwischen 1/2-subharmonischem und harmonischem Verhalten

Eine Untersuchung der Phasenverschiebung zwischen Erregung und forcierten Oszillationen ergab, daß letztere bei kleiner Frequenz ohne Phasenverschiebung folgen, bei hohen Erregungsfrequenzen wird eine Phasenverschiebung von π nicht ganz erreicht.

Das Diagramm der Phasenverschiebung (Abb. 5.9) ähnelt dem einer erzwungenen Schwingung mittlerer Dämpfung.

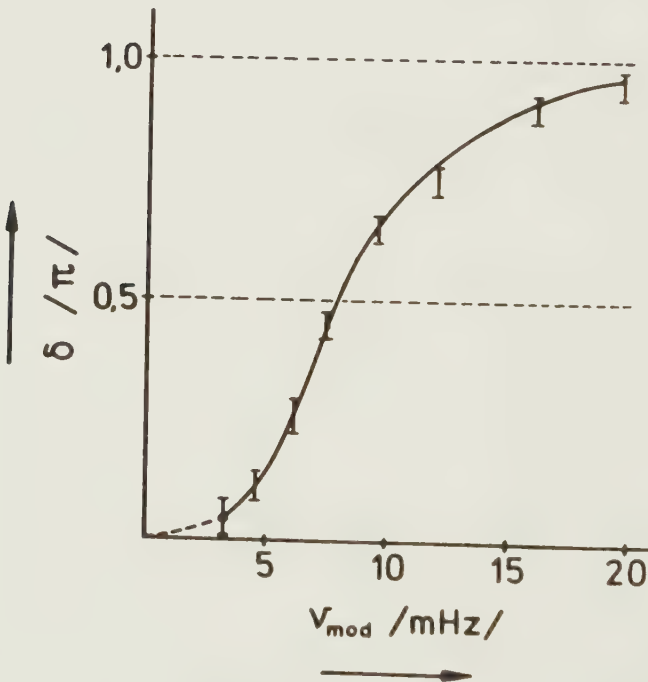


Abb. 5.9 Phasendifferenz zwischen Erregung und forciertem Oszillator. Verhalten als Funktion der Modulationsfrequenz $A_{\text{mod}} = 3,0 \text{ K}$ (weitere Betriebsparameter siehe Abb. 5.1)

Es wurde gezeigt, daß durch den Einfluß sinusförmiger Temperaturmodulation niedriger Amplitude (3,0 K entspricht 4% des Temperaturexistenzbereichs im Zustandsdiagramm p_{CO}/T ; vgl. 4.15) das Frequenzverhalten der Oszillationen charakteristisch beeinflusst wird (Synchronisation) und daß auf diesem Wege der Übergang von aperiodischem zu periodischem Verhalten erzielt werden kann.

Es wurde ausgeprägt subharmonisches sowie gegenüber Variation der Erregerfrequenz nur bedingt stabiles harmonisches und superharmonisches Verhalten für $A_{mod} = 3,0$ K beobachtet. Die Untersuchung der Phasenbeziehung zwischen Modulation und erregten Oszillationen zeigt das aus der Schwingungslehre bekannte Verhalten.

5.1.2 Variation der Erregungsamplitude

Als es gelungen war, forcierte Oszillationen durch sinusförmige Temperaturmodulation bei einer Amplitude von 3,0 K zu erzielen (was etwa 4% des Temperaturexistenzbereichs der Oszillationen bei den gewählten Partialdrucken entsprach), wurden Versuche zur Variation der Erregungsamplitude an der oberen Grenze des experimentell zugänglichen Frequenzbereichs durchgeführt.

Vorversuche hatten ergeben, daß bei kleinen Erregungsamplituden das System bei einer mittleren Erregungsfrequenz von 15 mHz etwa 800 s benötigt, um ein stabiles Langzeitverhalten der Oszillationsfrequenz bei konstanter Phasenlage aufzuweisen. Die Betriebsparameter des ungestörten Systems wurden so gewählt, daß die Oszillationen keine der beiden ausgezeichneten ΔP -Niveaus berührten (Abb. 5.10).

Das Frequenzspektrum der Fourier-Analyse dieser Zeitserie war komplex und enthielt 23 Koeffizienten, deren relative Intensität 20% überstiegen (Abb. 5.11).

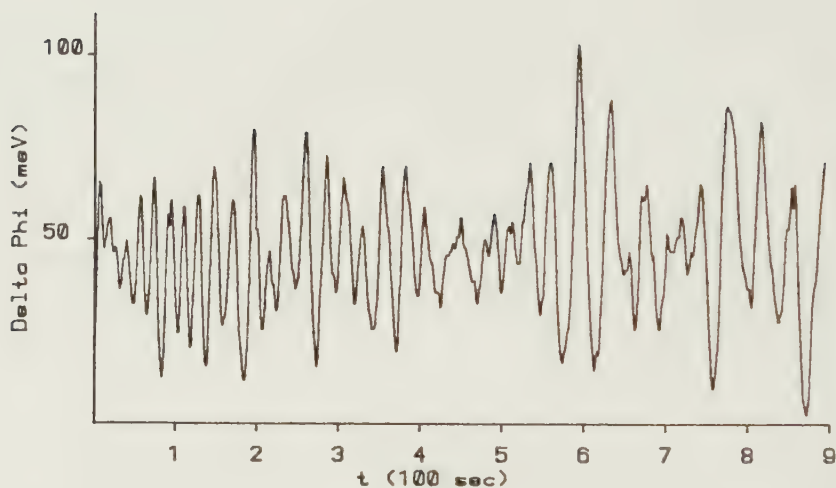


Abb. 5.10 Aperiodisches Oszillationsverhalten unmittelbar vor der Temperaturmodulation; $p_{O_2} = 79 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{tot} = 84 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 520$ K

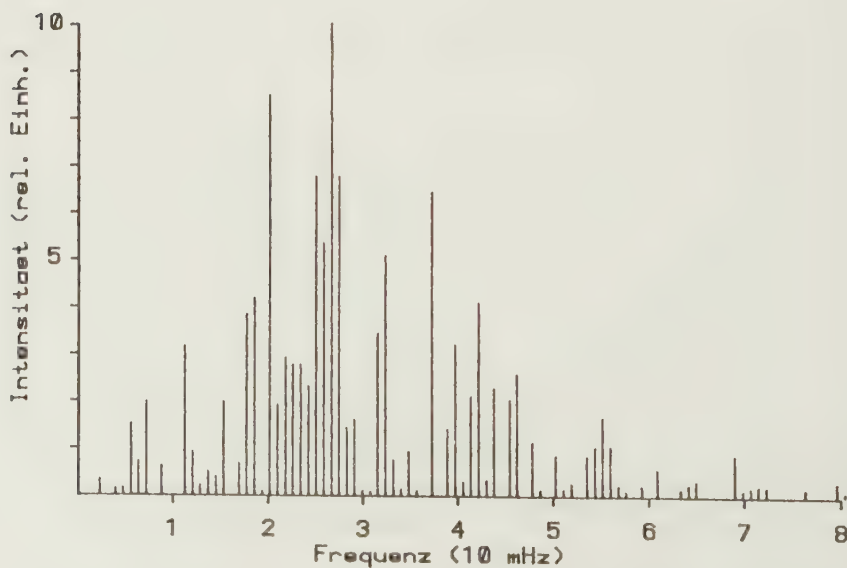


Abb. 5.11 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie in Abb. 5.10

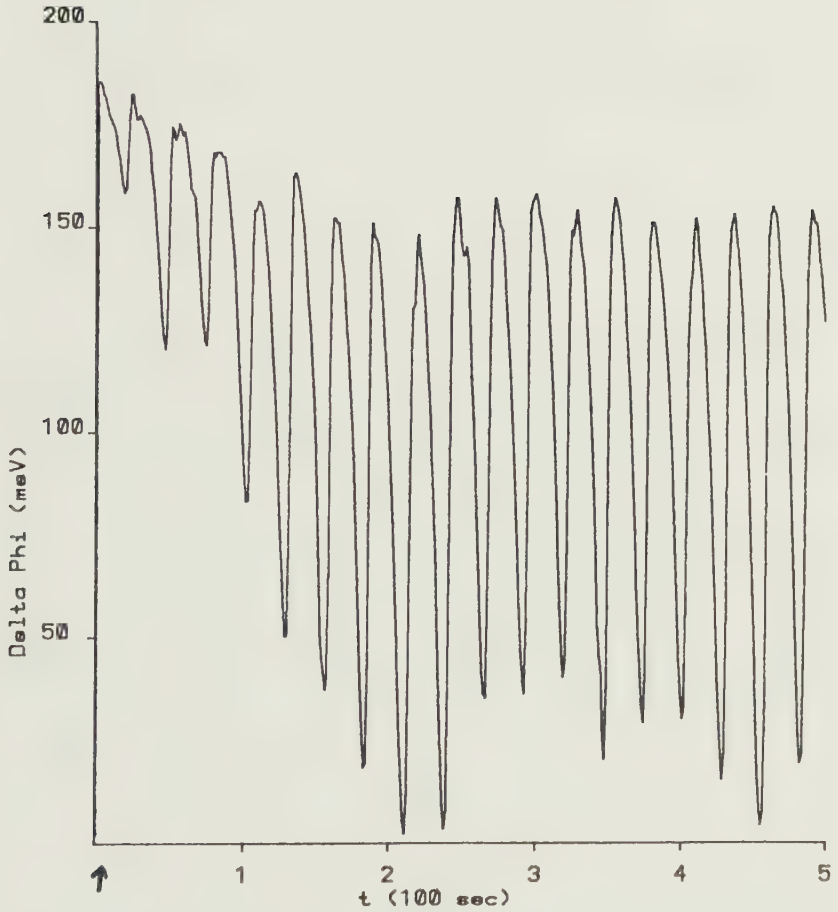


Abb. 5.12 Transientenverhalten bei der Temperaturmodulation; $t = 0$: Übergang von $A_{\text{mod}} = 14,3 \text{ K} \rightarrow 16,5 \text{ K}$, $\gamma_{\text{mod}} = 36,9 \text{ mHz}$ (Betriebsparameter vgl. Abb. 5.10)

Die Amplituden der sinusförmigen Erregung wurden von 1,8 bis 18 K schrittweise erhöht, wobei nach dem Umschalten der Temperaturmodulation und dem Beginn der Aufzeichnung jeweils 1000 s gewartet wurde, um stabiles Langzeitverhalten zu erhalten (Abb. 5.12).

Überstiegen die Erregungsamplituden 6 K, so wurde eine drastische Reduktion der Zahl der Fourier-Koeffizienten, welche zur Beschreibung des Systems benötigt wurden, beobachtet (Abb. 5.14). Im Gegensatz zu den bei kleinen Amplituden aufgetretenen Schwierigkeiten ließ sich harmonisches Entrainment bei geeigneter Wahl der Erregungsamplitude erhalten (vgl. z.B. Abb. 5.13).

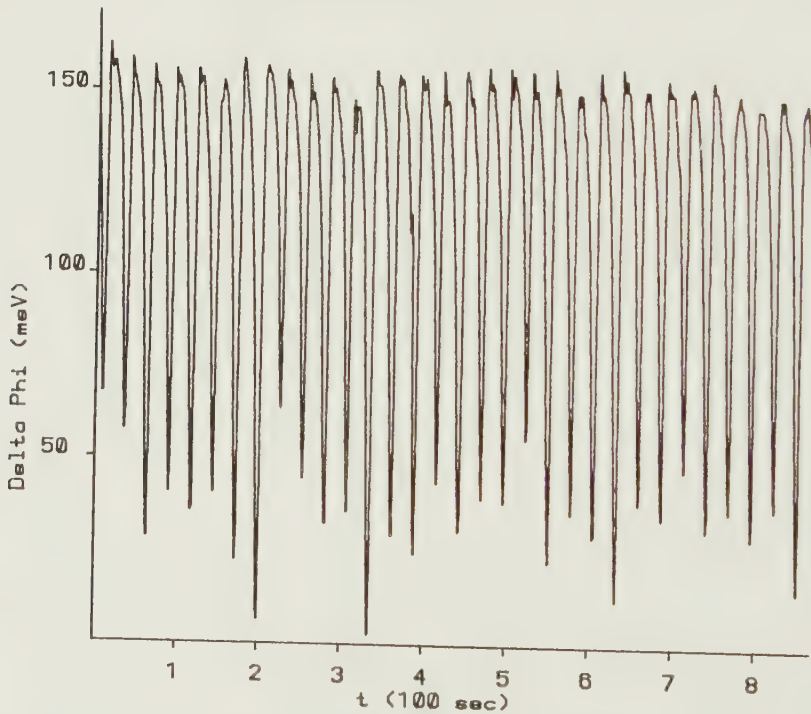


Abb. 5.13 Temperaturmodulation $\nu_{\text{mod}} = 36,9 \text{ MHz}$, $A_{\text{mod}} = 17,5 \text{ K}$ (Betriebsparameter wie in Abb. 5.10): harmonisches Entrainment

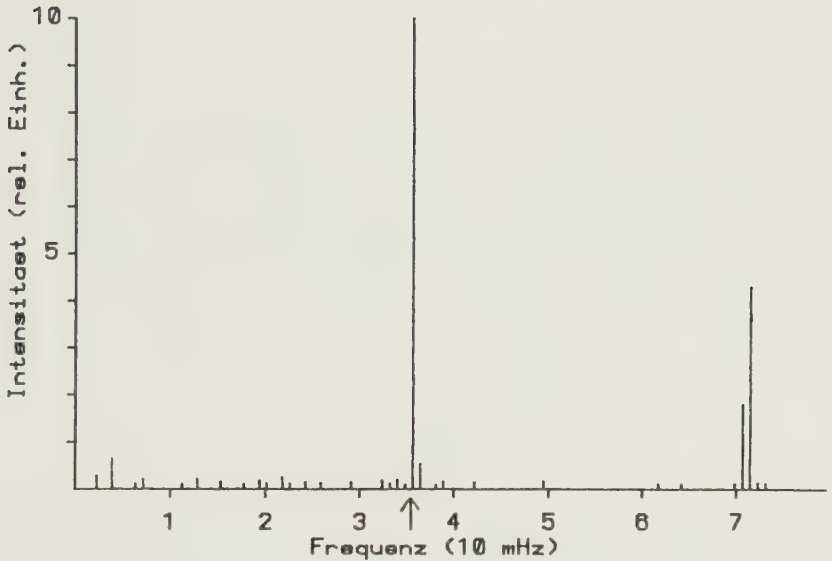


Abb. 5.14 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie in Abb. 5.13,
 $\nu_{\text{mod}} = 36,9 \text{ MHz}$, $A_{\text{mod}} = 17,5 \text{ K}$: harmonisches Entrainment

Im Bereich niedriger Erregungsamplituden (bis 6 K) stieg die relative Intensität des Fourier-Koeffizienten, der der Erregungsfrequenz entsprach, zunächst linear, um dann schlagartig vollständiges harmonisches Entrainment anzuzeigen (Abb. 5.15).

Die Untersuchung des Frequenzverhaltens in Abhängigkeit von steigender Erregungsamplitude zeigte, daß im Bereich 4 – 6 K 2-superharmonisches Verhalten (Abb. 5.17, 5.18) zu verzeichnen war, das mit höheren Erregungsamplituden in streng harmonisches Verhalten überging, d.h. das System war im wesentlichen mit einer Oszillationsfrequenz zu charakterisieren (Abb. 5.16). Superharmonisches Verhalten ging einher mit kleinsten Oszillationsamplituden (Abb. 5.17).

Trägt man das Verhalten der erregten Oszillationsamplituden gegen die Modulationsamplituden an, so fällt auf, daß sich bei der gewählten Modulationsfrequenz von 36,9 MHz die Amplituden des forcierten Verhaltens drastisch verkleinern.

Die Oszillationen ziehen sich auf das $\Delta\psi$ -Niveau der CO-bedeckten Fläche zurück, ihre Amplituden steigen langsam mit wachsender Erregungsamplitude

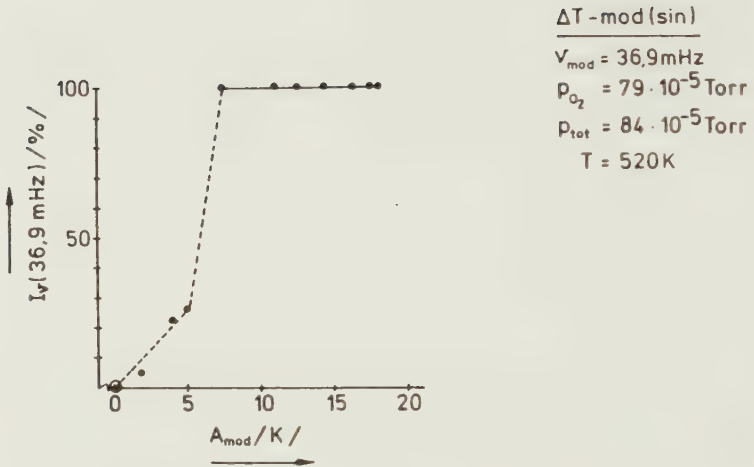


Abb. 5.15 Verhalten der relativen Intensität des der Erregungsfrequenz von 36,9 mHz zugeordneten Fourier-Koeffizienten mit steigender Erregungsamplitude

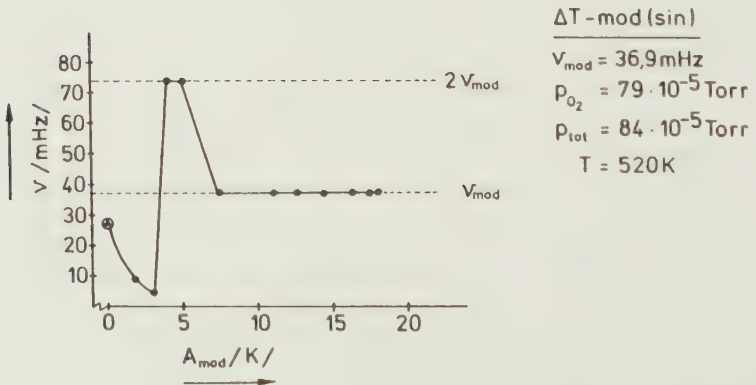


Abb. 5.16 Verhalten der Oszillationsfrequenz in Abhängigkeit von der Erregungsamplitude: 2-superharmonisches, harmonisches Verhalten

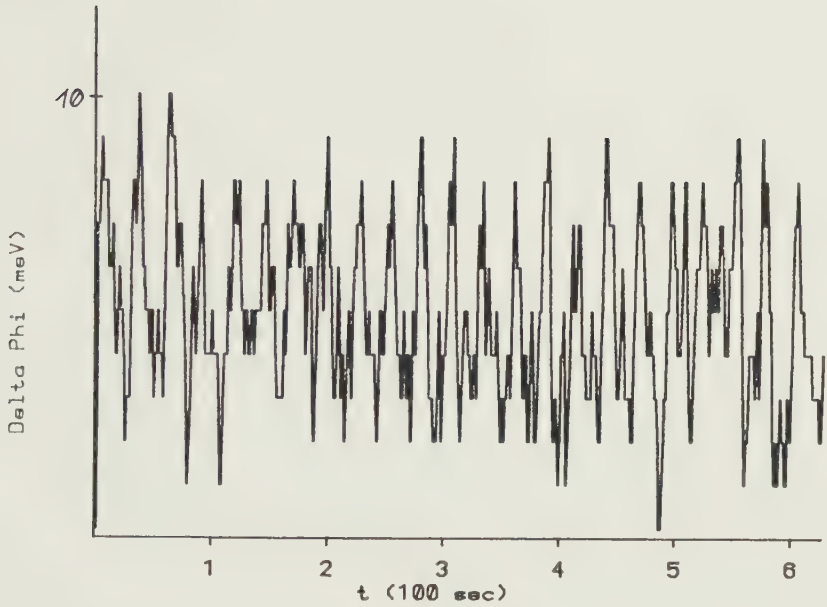


Abb. 5.17 Temperaturmodulation $\nu_{\text{mod}} = 36,9 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 4,0 \text{ K}$ (Betriebsparameter wie in Abb. 5.10): 2-superharmonisches Verhalten

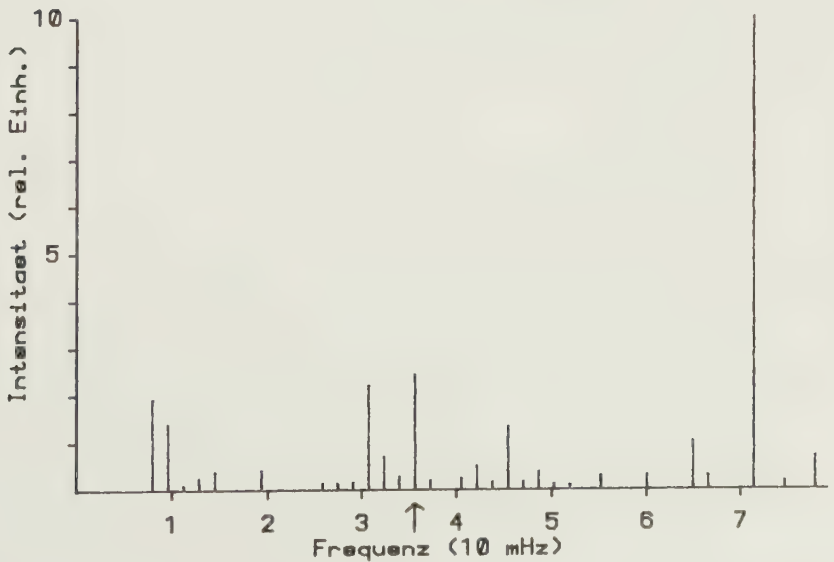


Abb. 5.18 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie in Abb. 5.17, $\nu_{\text{mod}} = 36,9 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 4,0 \text{ K}$: 2-superharmonisches Entrainment

an. Oberhalb von 11 K setzt eine schlagartige Zunahme der Oszillationsamplituden bei gleichzeitiger Ablösung vom $\Delta\varphi$ -Niveau der CO-bedeckten Fläche ein.

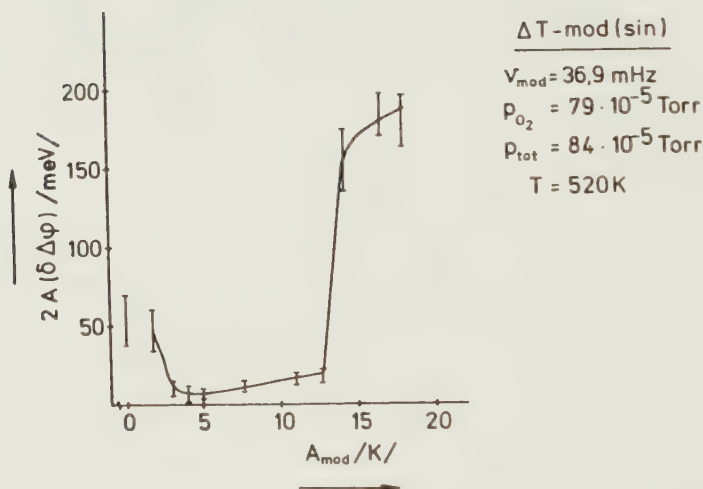


Abb. 5.19 Amplitudenverhalten der erregten Oszillationen in Abhängigkeit von der Modulationsamplitude ($v_{\text{mod}} = 36,9 \text{ mHz}$)

Beim Übergang von Erregungsamplituden von 16,25 auf 18 K (Abb. 5.20, 5.22) ist eine deutliche Intensitätszunahme der den niederen Frequenzen zugeordneten Fourier-Koeffizienten (Abb. 5.21, 5.23) mit ansteigender Tendenz zu verzeichnen, was auf einen Übergang in Richtung aperiodischem Verhalten bei extremen Erregungsamplituden gedeutet werden kann.

Aus experimentellen Gründen war es aufgrund der elektronischen Kopplung: RC-Generator/Regelsystem der Kristallheizung nicht möglich, größere Oszillationsamplituden als 18,0 K zu erhalten, womit die Untersuchung des Verhaltens bei extremen Modulationsamplituden zunächst zurückgestellt werden mußte.

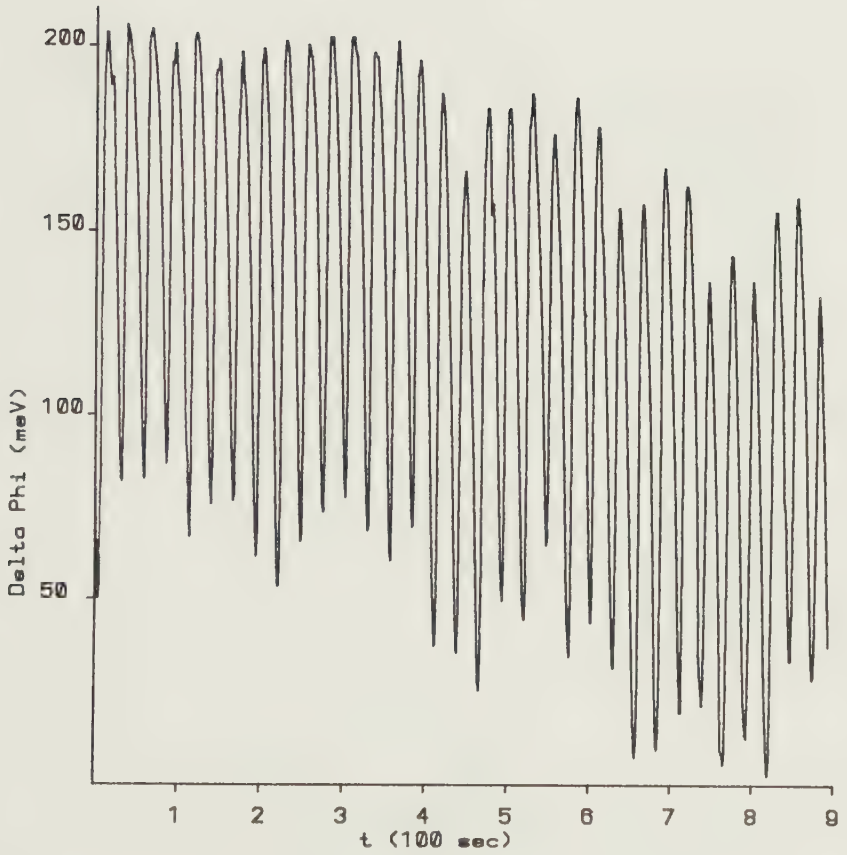


Abb. 5.20 Temperaturmodulation $\nu_{\text{mod}} = 36,9 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 16,25 \text{ K}$ (Betriebsparameter wie in Abb. 5.10): harmonisches Verhalten mit niederfrequenter Einhüllender

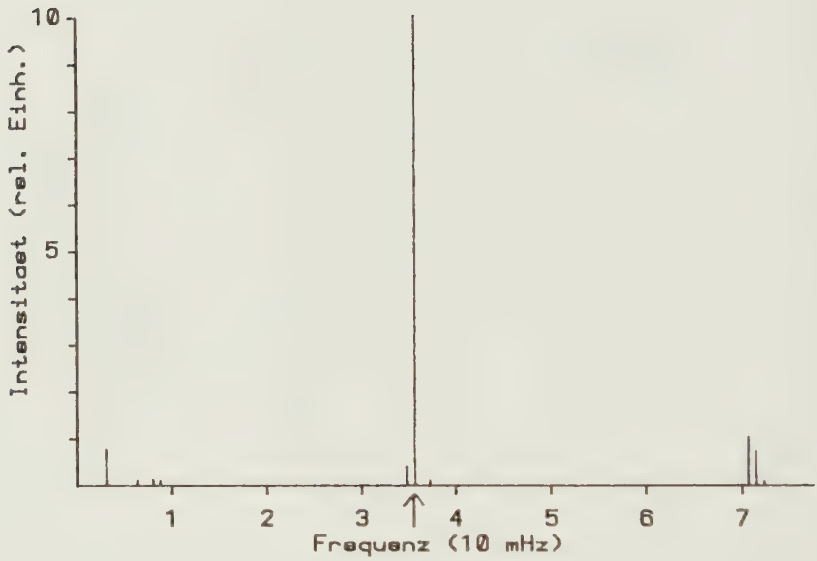


Abb. 5.21 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie in Abb. 5.20,

$$\nu_{\text{mod}} = 36,9 \text{ MHz}, A_{\text{mod}} = 16,25 \text{ K}$$

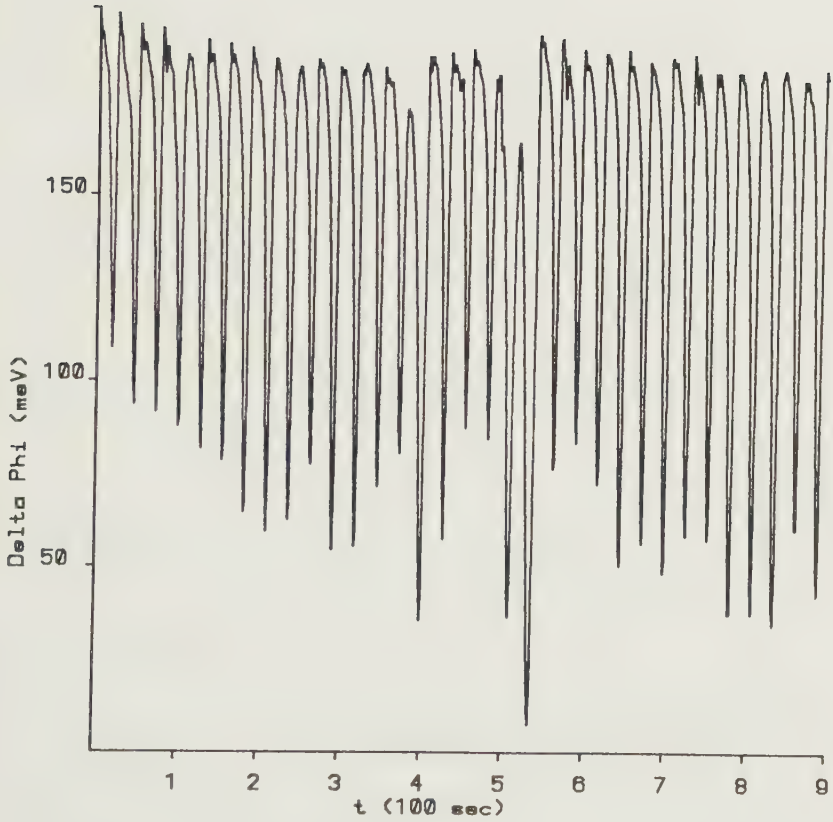


Abb. 5.22 Temperaturmodulation $\nu_{\text{mod}} = 36,9 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 18,0 \text{ K}$, Betriebsparameter wie in Abb. 5.10

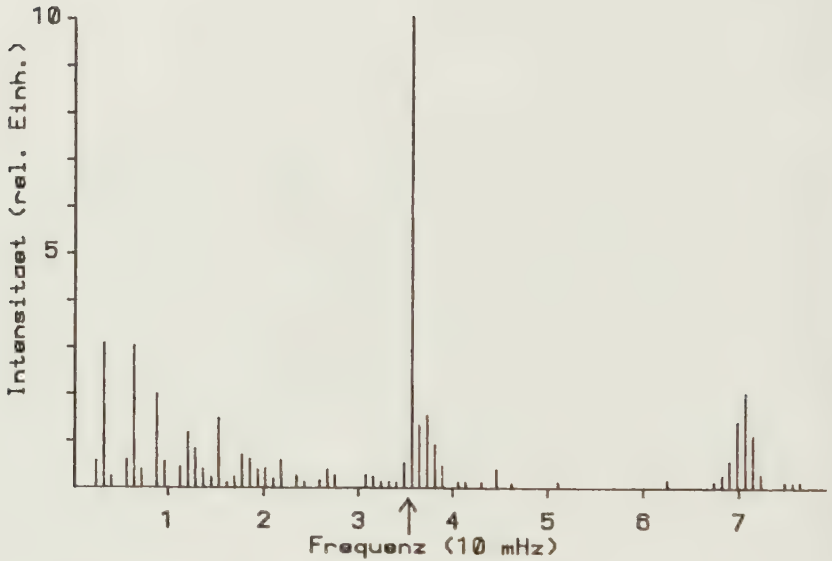


Abb. 5.23 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie in Abb. 5.17,
 $\nu_{\text{mod}} = 36,9 \text{ MHz}$, $A_{\text{mod}} = 18,0 \text{ K}$; man beachte den Anstieg der
Intensität im niederfrequenten Bereich

Das oszillatorische Verhalten in Abhängigkeit von der Erregungsamplitude läßt sich wie folgt zusammenfassen:

- Innerhalb ihres Existenzbereiches im p_{CO}/T -Zustandsdiagramm können spontane aperiodische Oszillationen hinsichtlich ihres Frequenz- und Amplitudenverhaltens durch periodische (sinusförmige) Temperaturmodulation beeinflusst werden. Dabei ziehen sich bei genügend großen Erregungsamplituden ($> 6,0 \text{ K}$) die Frequenzspektren der Fourier-Analyse auf wenige Koeffizienten zurück, mit deren Hilfe das System gut in Form einer Hauptfrequenz sowie deren erster Harmonischer zu beschreiben ist.
- Ein komplexes Verhalten ist im Bereich niedriger Erregungsamplituden zu beobachten. Die Oszillationen setzen sich auf das $\Delta\varphi$ -Niveau der CO -bedeckten Fläche ab und zeigen 2-superharmonisches Frequenzverhalten bei kleinsten Oszillationsamplituden ($4 - 8 \text{ meV}$).

- Oberhalb eines Schwellwertes, der vermutlich in Zusammenhang mit der CO-Desorption steht, wird ausgeprägtes harmonisches Entrainment beobachtet, welches sich bei der gegebenen Modulationsfrequenz bei $A_{\text{mod}} = 16,25 \text{ K}$ optimal ausbildet.
- Im Bereich extremer Erregungsamplituden sind Anzeichen für eine beginnende Auflösung des harmonischen Verhaltens erkennbar.
Durch diese Voruntersuchungen des wie eingangs diskutiert a priori sehr komplexen Temperaturverhaltens /139/ erschien es möglich, die rhythmische Variation des Zustroms eines Reaktanden zu untersuchen, um dort die Phänomene, die bei der Modulation des Betriebsparameters Temperatur auftraten, klar separieren zu können und so Informationen über das Modulationsverhalten oszillierender Reaktionen zu gewinnen.

5.2 Modulation des Betriebsparameters p_{O_2}

5.2.1 Transientenverhalten

Nachdem der Übergang von autonomem /133,144-146/ zu quasiperiodischem bzw. periodischem Verhalten durch Modulation des Betriebsparameters Temperatur experimentell zugänglich war, wurde der Versuch unternommen, das dynamische Verhalten der Oszillationen durch rhythmische Variation eines Eduktstroms zu steuern.

Diese Problematik wurde bisher in der Literatur erst an homogenen Systemen (BZ-Oszillator im Durchflußreaktor) studiert, wobei sowohl der experimentelle Weg der periodischen Variation der Durchflußgeschwindigkeit im CSTR /156/ einerseits und die Modulation der Konzentration einer Komponente andererseits /140,142,147/ beschritten wurde.

Für die nachfolgend beschriebenen Experimente wurde die Modulation des Sauerstoffzuflusses gewählt, da das Gaseinlaßsystem aufgrund der Partialdruckverhältnisse (vgl. 4.2) sich besser für die Variation des a priori höheren Partialdrucks eignet /38/.

In den rückkopplungsstabilisierten Regelkreis des Gaseinlaßsystems wurde ein RC-Generator so eingepaßt, daß im Frequenzbereich 2 - 410 mHz und Amplituden von 1 - 30% p_{O_2} eine sinusförmige Modulation des Sauerstoffpartialdrucks ohne Phasenverschiebung zwischen dem Ausgang des RC-Generators und der IM-Anzeige durchgeführt werden konnte.

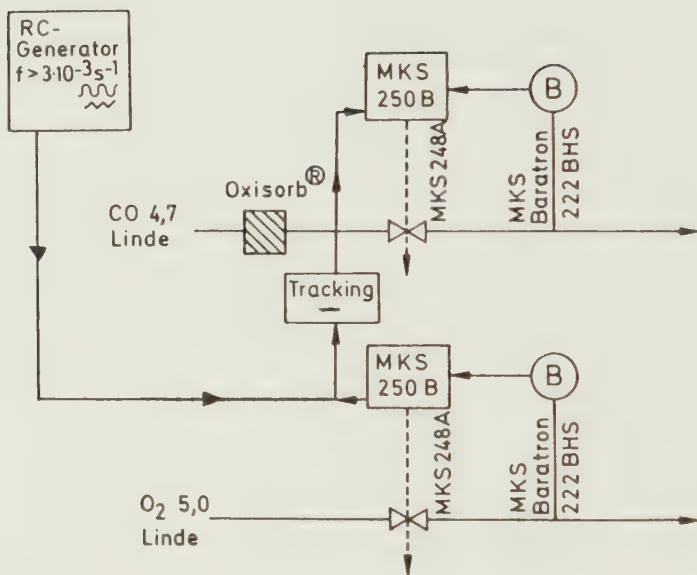


Abb. 5.24 Gaseinlaßsystem mit RC-Generator zur p_{O_2} -Modulation im Sinus- (2 - 410 mHz) bzw. Dreiecksbetrieb (2 - 30 mHz)

Die Regelsysteme für die beiden Reaktanzzuführungen wurden dazu elektronisch voneinander entkoppelt, so daß während eines Modulationsexperiments für die drei Betriebsparameter galt:

$$p_{O_2}(t) = p_{osc} + A_{mod} \sin \omega t$$

$$p_{CO} = \text{const.}$$

$$T_{osc} = \text{const.}$$

Ein UHV-System mit moduliertem Gaseinlaßsystem wurde unseres Wissens bisher nur einmal im Zusammenhang mit mechanistischen Untersuchungen unter Verwendung von piezoelektrisch gesteuerten Leakventilen beschrieben und dort nicht in kontinuierlichem-, sondern im Pulsbetrieb /148/ eingesetzt /149/.

Eine Erweiterung des Modulationssystems gestattete sodann die trägheitslose Wahl der Impulsform: Sinus, Dreiecksimpulse (einstellbarer Form), welche ebenfalls über den den Leakventilen und damit der UHV-Kammer vgeschalteten Regelkreis dem über IM aufgezeichneten Gasfluß für $\nu_{\text{mod}} < 30$ mHz aufgeprägt wurde.

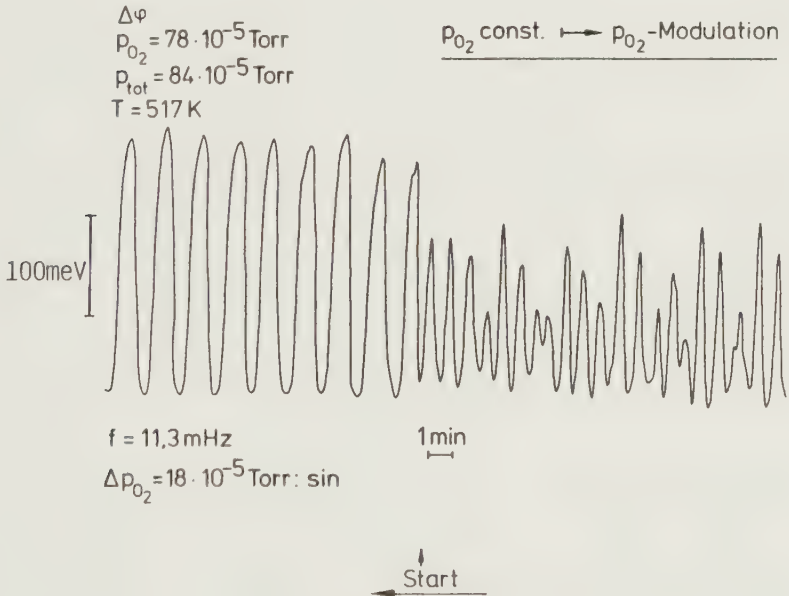


Abb. 5.25 p_{O_2} -Modulation: Übergang von aperiodischem zu periodischem Verhalten, $A_{\text{mod}} = 11,5\% p_{\text{O}_2}$

Für p_{O_2} -Modulationsuntersuchungen wurde zunächst oszillatorisches Verhalten, das vom $\Delta\phi$ -Niveau der CO-bedeckten Fläche ausging, eingestellt (vgl. 4.2). Nachdem sich dieses über mindestens eine Stunde als stabil erwiesen hatte, erfolgte die Zuschaltung der p_{O_2} -Modulation. Bei der Wahl der Oszillationsfrequenz wurde so vorgegangen, daß die Modulationsfrequenz sich in einer vergleichbaren Größenordnung der Frequenz des autonomen Verhaltens bewegte.

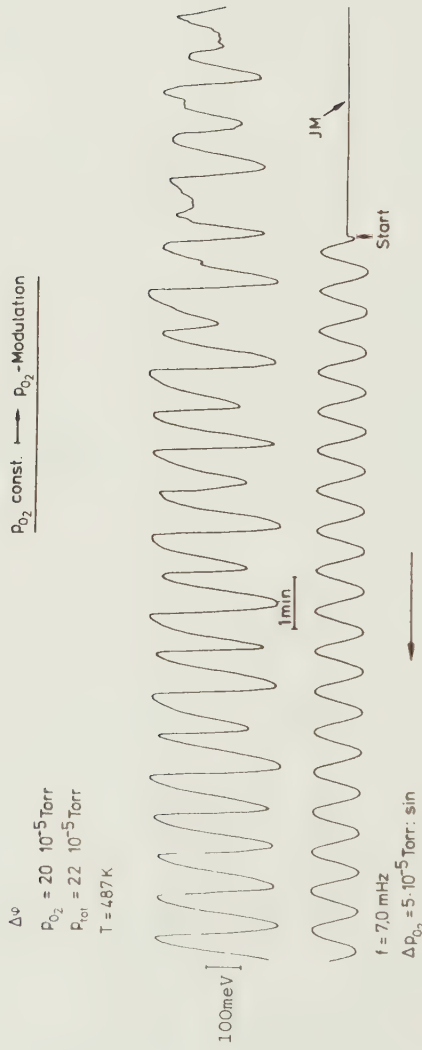


Abb. 5.26 P_{O_2} -Modulation: Transientverhalten, $A_{\text{mod}} = 11,4\% P_{O_2}$

Das System reagierte, wie in Abb. 5.25 gezeigt, bei geeigneter Wahl der Modulationsparameter: Erregungsamplitude, -frequenz, Impulsform (der Einfluß dieses Parameters wurde gesondert untersucht, vgl. 5.2.4).

Es werden augenblicklich Synchronisationsphänomene beobachtet, die mit einer Erhöhung der Oszillationsamplituden einhergehen. Das autonome aperiodische Verhalten geht je nach Wahl des Parametersatzes in periodisches bzw. quasiperiodisches Oszillationsverhalten über (Abb. 5.25, 5.26).

Bei den eingestellten Modulationsamplituden von 11,5% p_{O_2} zeigt sich nach Abschalten der CO-Zufuhr, aber weiterhin ausgeführter Modulation des O_2 -Flusses, keine Änderung der Austrittsarbeit.

Die Untersuchung des Transientenverhaltens war für das Studium der Modulationsparameter notwendig. Es gestattete die Festlegung der Zeitspanne, nach Ablauf welcher sicher mit einem Langzeitverhalten des Systems gerechnet werden konnte.

Aus theoretischen Arbeiten zur Untersuchung der Konkurrenz zwischen autonomem und erzwungenem periodischen Verhalten von Systemen ist bekannt, daß sich nach einer charakteristischen Induktionsperiode das System auf die Zuschaltung der Erregung einstellt /151/.

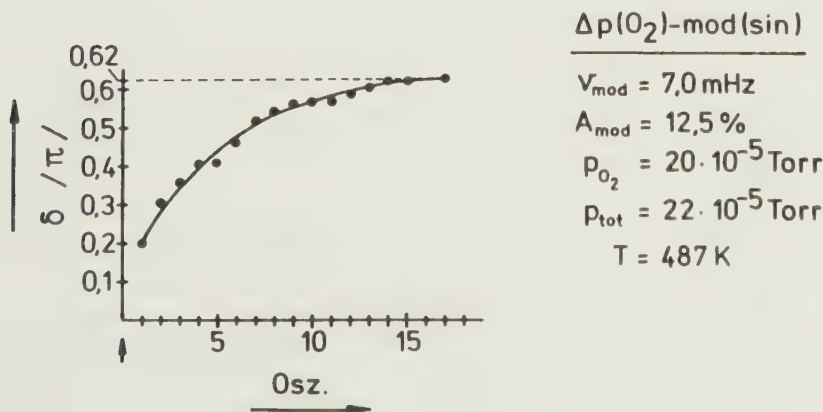


Abb. 5.27 p_{O_2} -Modulation; Transientenverhalten der Zeitserie in Abb. 5.26, Phasendifferenz zwischen p_{O_2} -, $\Delta\varphi$ -Maxima: nach 17 Oszillationen wird ein konstanter Phasenwinkel von $0,62 \pi$ beobachtet (phase locking, vgl. /151/)

Als Untersuchungskriterium bietet sich dabei die Aufzeichnung der Phasendifferenz zwischen den Zeitserien der Erregung und den der (stets hinterherhinkenden) forcierten Oszillationen an (vgl. Abb. 5.26).

Unabhängig von der Wahl der Betriebs- und Modulationsparameter innerhalb weiter Grenzen zeigte sich, daß typischerweise nach 10 - 20 Oszillationsperioden das System sich auf einen konstanten Phasenwinkel einstellt; dieses Verhalten wird in der Literatur als phase locking bezeichnet /151/.

Abbildung 5.27 zeigt die Zunahme der Phasendifferenz von oszillatorischem Verhalten unmittelbar nach dem Einschalten der p_{O_2} -Modulation. Ausgewertet wurde dabei die Zeitdifferenz zwischen den Maxima des p_{O_2} und den Maxima der $\Delta\varphi$ -Zeitreihe durch simultane Aufzeichnung auf einem Mehrkanalschreiber.

Der für das Langzeitverhalten maßgebliche, schließlich auch asymptotisch erreichte Wert der Phasenverschiebung ist für die gegebenen Modulations- und Betriebsparameter charakteristisch, wie in 5.2.2 gezeigt wird.

Das System weicht während des Modulationsbetriebs auch über Stunden hinweg nicht davon ab. In Übereinstimmung mit dem beim Zuschalten der Erregung verzeichneten Transientenverhalten steht die Beobachtung eines über einige Oszillationsperioden anhaltenden "Gedächtniseffekts" beim Abstellen der Erregung; danach wird ein der Ausgangssituation (ohne Modulation) vergleichbares Verhalten beobachtet.

Es wurde somit belegt, daß eine Einstellung forcierten oszillatorischen Verhaltens durch sinusförmige Variation des Betriebsparameters p_{O_2} möglich ist.

Um stabiles Langzeitverhalten zu erhalten, müssen, wie aus Abb. 5.27 hervorgeht, 10 - 20 Schwingungen des Systems (bei 3,0 mHz immerhin 1 - 2 h) abgewartet werden, bevor das Transientenverhalten abgeklungen ist.

Das danach anhaltende Langzeitverhalten ist mit einer konstanten Phasendifferenz zwischen vorausseilender Erregung und forcierten Oszillationen verknüpft (vgl. /120/).

Die Zuschaltung der Modulation bewirkt auch bei kleinen Erregungsamplituden eine Erhöhung der Oszillationsamplituden, was gleichbedeutend mit einer umfassenderen Organisation des Oberflächengeschehens ist (vgl. 6., /37/). Dieser Effekt erreicht jedoch wesentlich rascher einen stabilen stationären Zustand als die Variation der Phasendifferenz.

5.2.2 Variation der Erregungsfrequenz

Die Erregungsfrequenz hat sich sowohl beim BZ-Oszillator /141,142/ sowie in Vorversuchen bei der rhythmischen Variation der Betriebstemperatur als ein Modulationsparameter erwiesen, auf dessen Änderungen hin das System sehr empfindlich reagiert (5.1.1).

Im folgenden wird das Verhalten des Systems mit steigender Erregungsfrequenz und Modulationsamplituden $\gtrsim 6\% p_{O_2}$ untersucht. Die Variation der Erregungsamplitude wird in 5.2.3 behandelt; auch dort wird der Sauerstoffpartialdruck sinusförmig moduliert.

Im Bereich kleinster Erregungsfrequenzen (≈ 4 mHz) wird ebenso wie bei der Temperaturmodulation ein komplexes superharmonisches Verhalten beobachtet.

Abb. 5.28 zeigt, daß beim Abstieg vom ΔP -Niveau der sauerstoff- zur CO -bedeckten Fläche bei einer Modulationsfrequenz von 3,3 mHz zwischen 7 - 9 kleinere Oszillationen aufgesetzt sind.

Wurde in diesem Experiment bei $t = 810$ s die Erregungsfrequenz schlagartig verzehnfacht, so wurde nach etwa 18 Schwingungsperioden ein neuer stationärer Zustand erreicht, der in seiner Erscheinungsform zwischen harmonischem und $1/2$ -subharmonischem Verhalten liegt.

Variiert man die Erregungsfrequenz bei konstanter Amplitude ($7,0\% p_{O_2}$) schrittweise zwischen 7 - 400 mHz, so zeigt sich, daß der Modulationseinfluß sich in einer drastischen Reduktion der Zahl der intensiven Koeffizienten der Fourier-Analyse niederschlägt.

Liefert so die Fourier-Analyse einer Zeitserie des ungereizten Systems (Abb. 5.29, 5.30) unmittelbar vor dem Modulationsbeginn 34 Koeffizienten, deren normierte Intensität 10% übersteigt, so ist es für $\nu_{mod} = 15,0$ mHz beispielsweise nur einer, bei 400 mHz dagegen sind es 12 (Abb. 5.21).

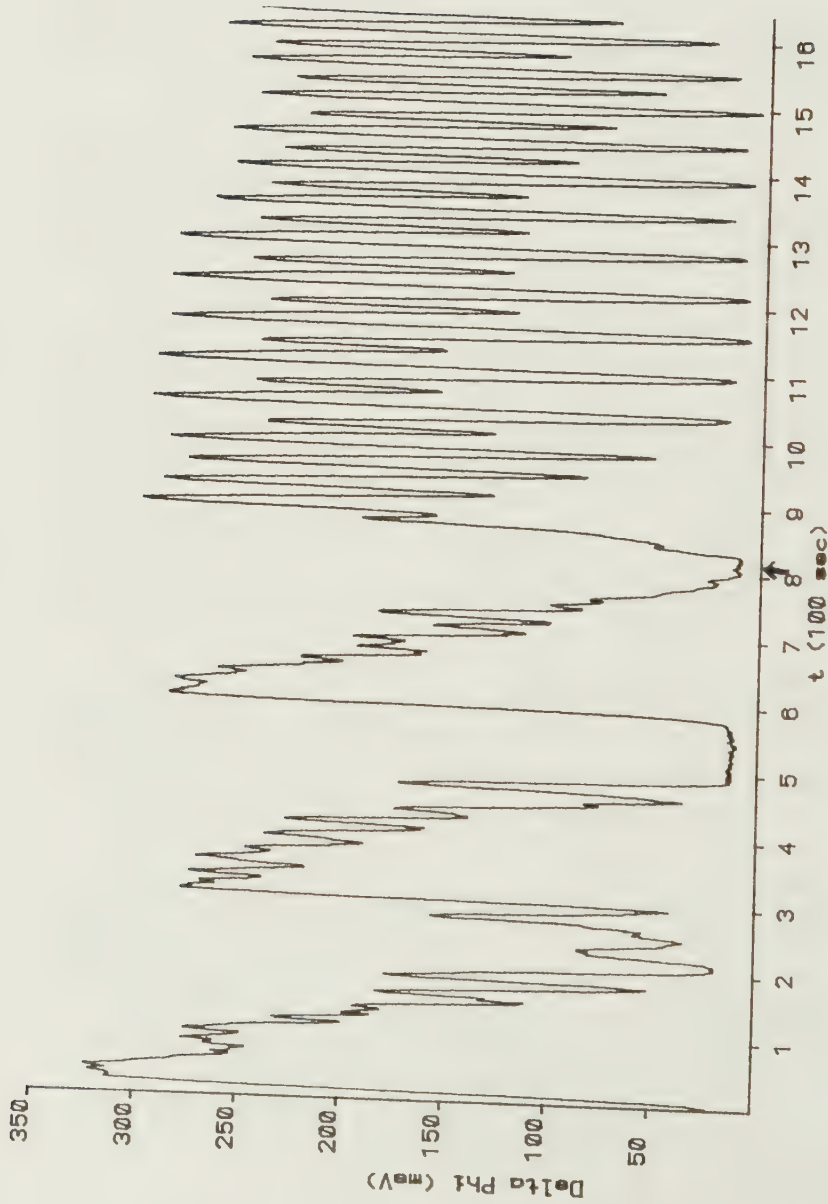


Abb. 5.28 P_{O_2} -Modulation; $A_{mod} = 14\% P_{O_2}$, $P_{O_2} = 79 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $P_{tot} = 84 \times 10^{-5} \text{ Torr}$,
 $T = 520 \text{ K}$: $t = 810 \text{ s}$ Wechsel der Modulationsfrequenz von 3,3 mHz auf 33,7 mHz

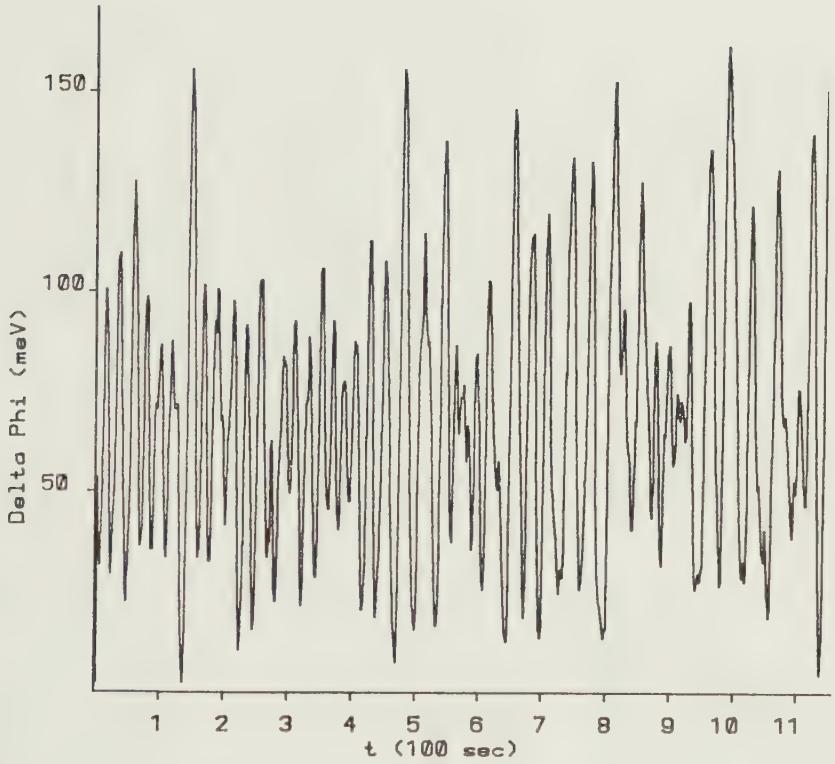


Abb. 5.29 Autonomes oszillatorisches Verhalten unmittelbar vor dem p_{O_2} -Modulationsexperiment, $p_{O_2} = 79 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{tot} = 83 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 522$ K

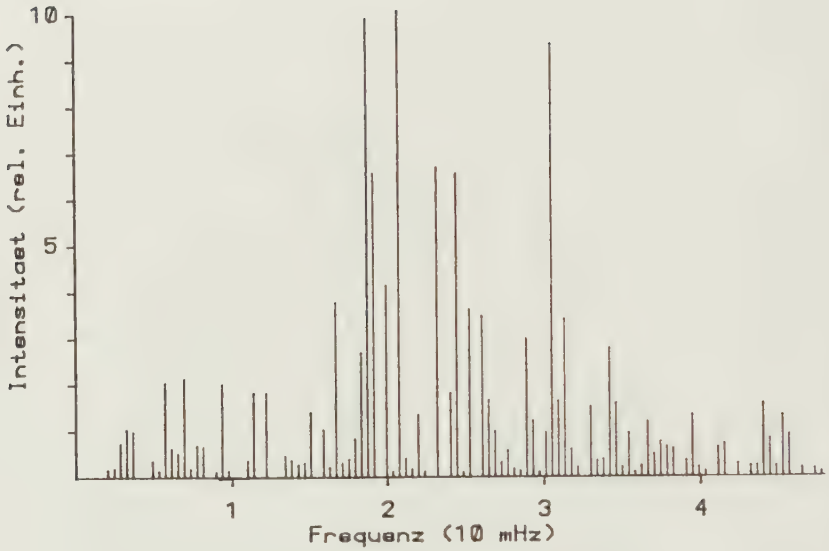


Abb. 5.30 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie in 5.29

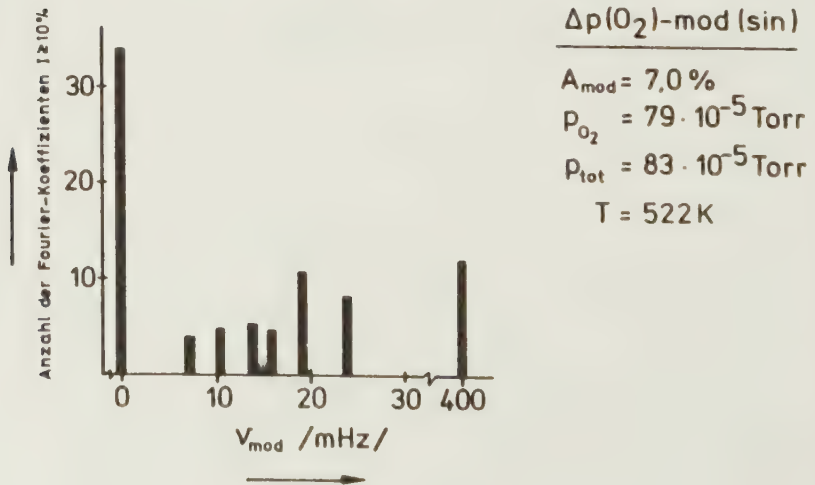


Abb. 5.31 Anzahl der Koeffizienten der Fourier-Analyse mit $I_{\text{rel}} > 10\%$ von Δp -Zeitserien (1024 Punkte) bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen: Minimum für $v_{\text{mod}} = 15,0 \text{ mHz}$

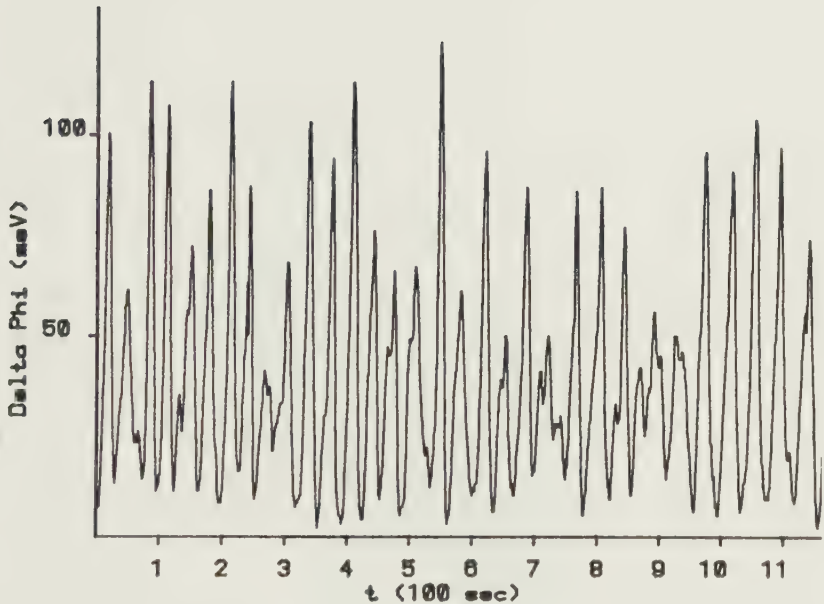


Abb. 5.32 p_{O_2} -Modulation; $\nu_{mod} = 400$ mHz, $A_{mod} = 7,0\%$ p_{O_2} (Betriebsparameter wie in Abb. 5.29)

Eine Inspektion der Zeitserien, die bei Experimenten mit hochfrequenter Erregung (Abb. 5.32) mit und ohne Modulation erhalten wurden, zeigt ähnliches Verhalten.

Vergleicht man die Oszillationsamplituden (siehe Abb. 5.36) in beiden Fällen, so ist ebenfalls die Tendenz zu erkennen, daß sich das Verhalten mit Zuschalten hochfrequenter Erregung nur geringfügig ändert. Die diesbezüglich aus den Zeitserien durch Rekonstruktion gewonnenen zweidimensionalen Phasenraum-Porträts unterscheiden sich jedoch untereinander deutlich, sowie gemeinsam von einer simulierten Zufallsverteilung identischer Punktzahl /126/ (vgl. Abb. 4.20).

Der Vergleich der Abb. 5.33 und 5.34 zeigt im Falle der 400 mHz-Modulation nach eine etwas größere Strukturierung als im unmodulierten Fall; dies steht im Einklang mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Einfluß von Rauschen auf oszillierende Systeme /152,162/.



Abb. 5.33 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt ($\tau = 9,6$ s) der Zeitserie (1024 Punkte) in Abb. 5.29, $\nu_{\text{mod}} = 0$ MHz



Abb. 5.34 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt ($\tau = 9,6$ s) der Zeitserie (1024 Punkte) in Abb. 5.32, $\nu_{\text{mod}} = 400$ mHz

Während im Bereich niedriger Erregungsfrequenzen bis 4 mHz komplexes superharmonisches Verhalten (Abb. 5.28) zu beobachten ist und sich bei hoher Erregungsfrequenz nur mehr ein schwacher Einfluß der Modulation auf das dynamische Verhalten im Vergleich zum ungereizten System dokumentiert, ist im Frequenzbereich zwischen 6 – 40 mHz deutlich ausgeprägtes subharmonisches und harmonisches Entrainment zu verzeichnen (Abb. 5.35).

Das Frequenzverhalten, das mit Entrainment verknüpft ist, zeigt eine konstante Phasendifferenz zwischen Erregung und forcierten Oszillationen, in dazwischenliegenden Abschnitten der Modulationsfrequenz wird quasiperiodisches Verhalten festgestellt.

Die Phasenverschiebung zwischen Erregungs- und $\Delta\varphi$ -Maximum der Oszillationen wird nach dem Abklingen des Transientenverhaltens nach 25 Schwingungen aufgezeichnet (Abb. 5.36).

Bei niederen Erregungsfrequenzen folgt das System der Modulation mit kleiner Phasendifferenz ($A_{\text{mod}} = 7,0\% p_{O_2}$). Für $\nu_{\text{mod}} = 15,0$ mHz wird eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ festgestellt. Bei einer Verdopplung dieser, schon vom Verhalten der Frequenzspektren der Fourier-Analyse (Abb. 5.31, 5.42) und der Zeitserien (Abb. 5.39 – 5.41, 5.46) her ausgezeichneten Frequenz, wird $\delta = \pi$ nicht erreicht (Abb. 5.36).

$A_{\text{mod}} = 7,0 \%$
 $P_{\text{O}_2} = 79 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$
 $P_{\text{tot}} = 83 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$
 $T = 522 \text{ K}$

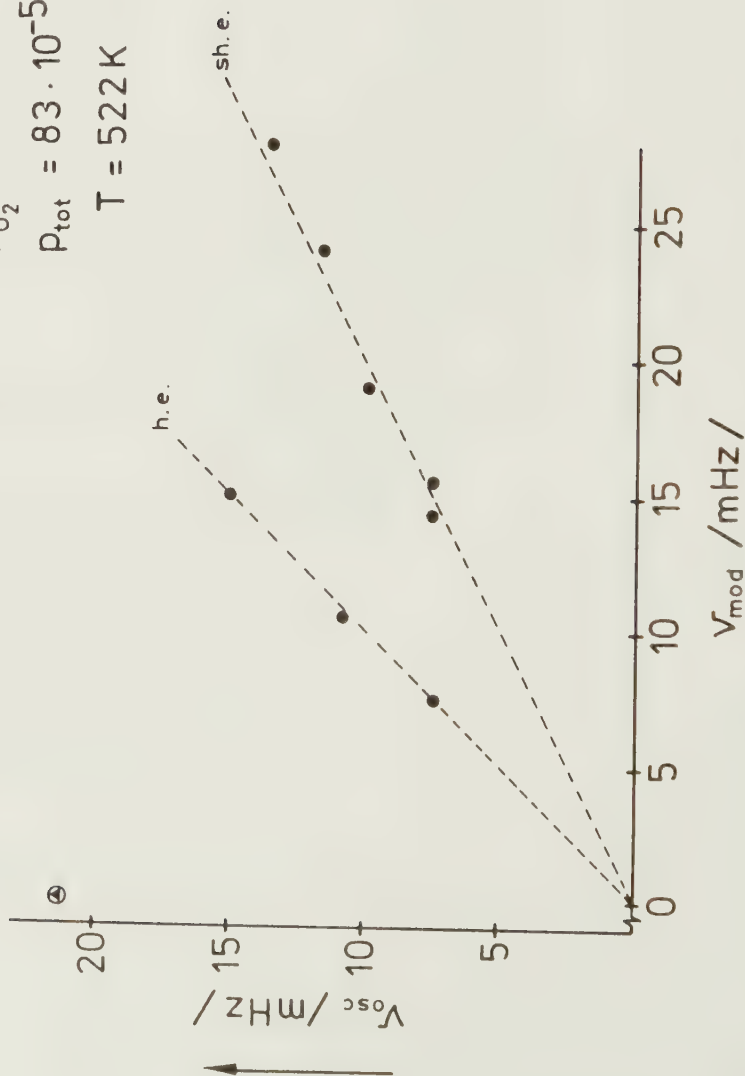
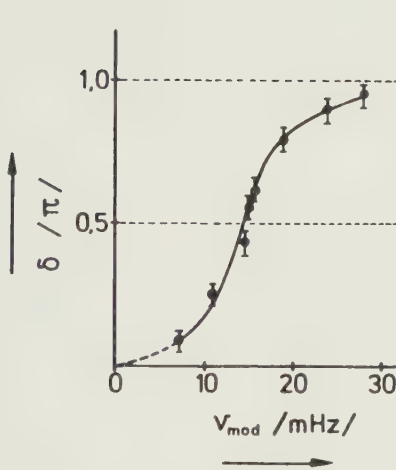


Abb. 5.35 Frequenzverhalten bei der Modulation von P_{O_2} ($A_{\text{mod}} = 7,0\% P_{\text{O}_2}$); dargestellt sind nur die Punkte, die ausgeprägtes harmonisches bzw. 1/2-subharmonisches Verhalten zeigen



$\Delta p(\text{O}_2) - \text{mod}(\sin)$

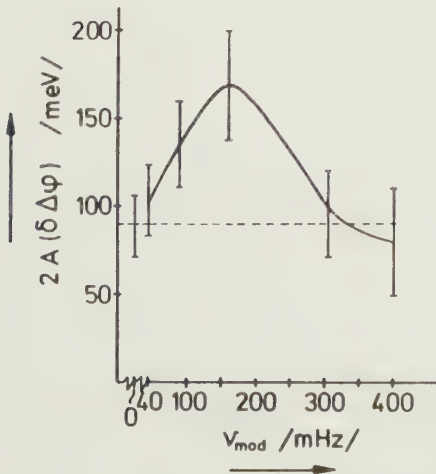
$A_{\text{mod}} = 7,0 \%$

$p_{\text{O}_2} = 79 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$

$p_{\text{tot}} = 83,5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$

$T = 520 \text{ K}$

Abb. 5.36 Phasendifferenz zwischen Erregung und oszillatorischem Verhalten als Funktion der Modulationsfrequenz ($A_{\text{mod}} = 7,0\%$ p_{O_2})



$\Delta p(\text{O}_2) - \text{mod}(\sin)$

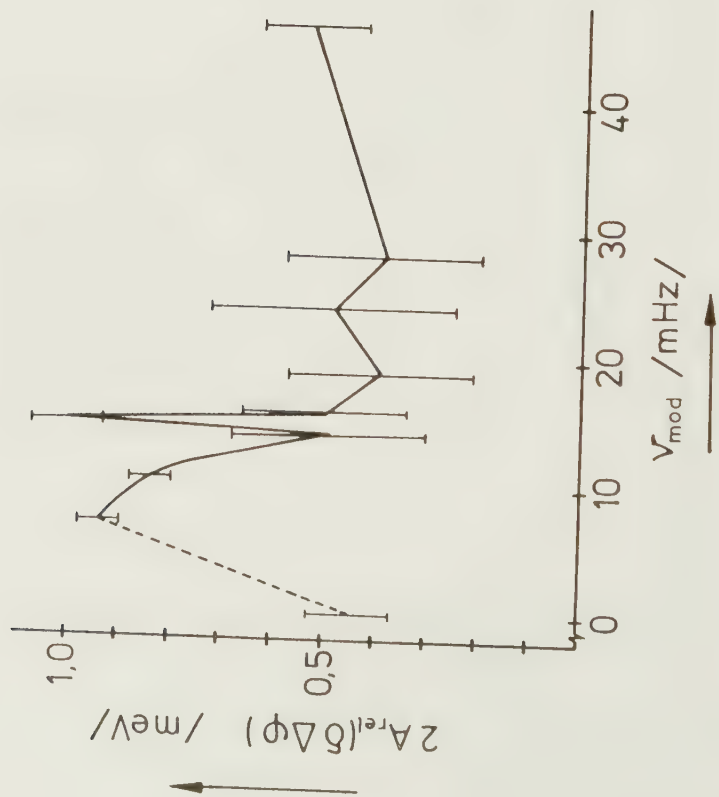
$A_{\text{mod}} = 7,0 \%$

$p_{\text{O}_2} = 79 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$

$p_{\text{tot}} = 83 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$

$T = 522 \text{ K}$

Abb. 5.37 p_{O_2} -Modulation: Verhalten der Oszillationsamplituden im Frequenzbereich 40 - 400 mHz



$$\frac{\Delta p(O_2) - mod(\sin)}{A_{mod} = 7,0\%}$$

$$p_{O_2} = 79 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

$$p_{tot} = 83 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

$$T = 522 \text{ K}$$

Abb. 5.38 p_{O_2} -Modulation; Amplituden forcierter Oszillationen im Frequenzbereich 7 - 40 mHz: Resonanz bei 7,5 mHz, 15,0 mHz (vgl. Abb. 5.39 - 5.42, 5.45)

Wird die Variation der Amplituden der forcierten Oszillationen über den Frequenzbereich 40 - 400 mHz aufgenommen, so erkennt man, daß bei hoher Erregungsfrequenz wiederum der Wert des ungereizten Systems erreicht und bei 154 mHz ein Maximum durchlaufen wird (Abb. 5.37).

Bei 7,5 (Abb. 5.39) und 15,0 mHz (Abb. 5.41) wird streng harmonisches Entrainment in Verbindung mit hohen Oszillationsamplituden gefunden.

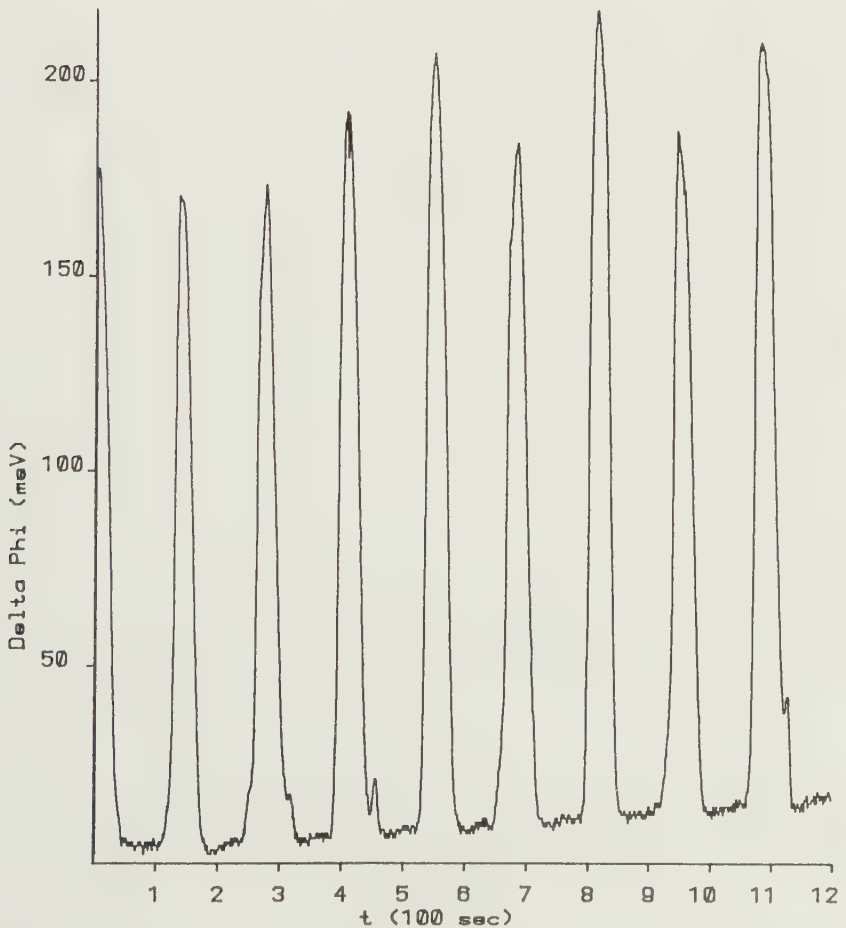


Abb. 5.39 p_{O_2} -Modulation; $\nu_{\text{mod}} = 7,5$ mHz, $A_{\text{mod}} = 7,0\%$ (Betriebsparameter vgl. Abb. 5.29): harmonisches Entrainment

Die Untersuchung der unmittelbaren Umgebung der Resonanzfrequenz von 15,0 mHz bei einer beobachteten Phasenverschiebung von $0,5 \pi$ zeigt mehr oder minder ausgeprägtes 1/2-subharmonisches Verhalten bei 14,2 (Abb. 5.40) bzw. 15,4 mHz (Abb. 5.45).

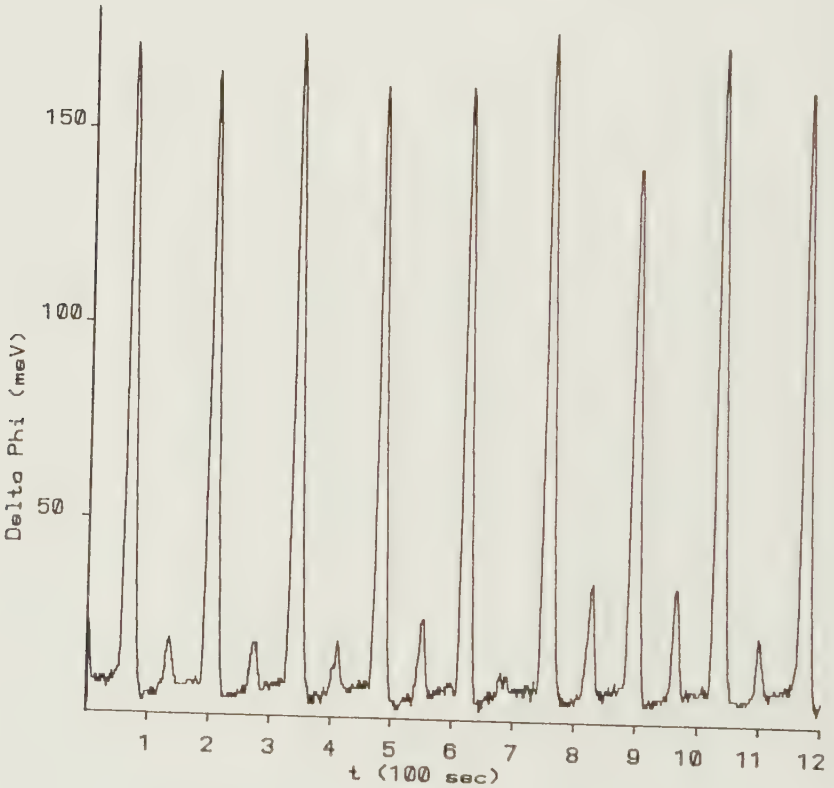


Abb. 5.40 p_{O_2} -Modulation; $\gamma_{\text{mod}} = 14,2 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 7,0\%$ (weitere Betriebsparameter siehe Abb. 5.29): Übergang von 1/2 subharmonischem zu harmonischem Verhalten

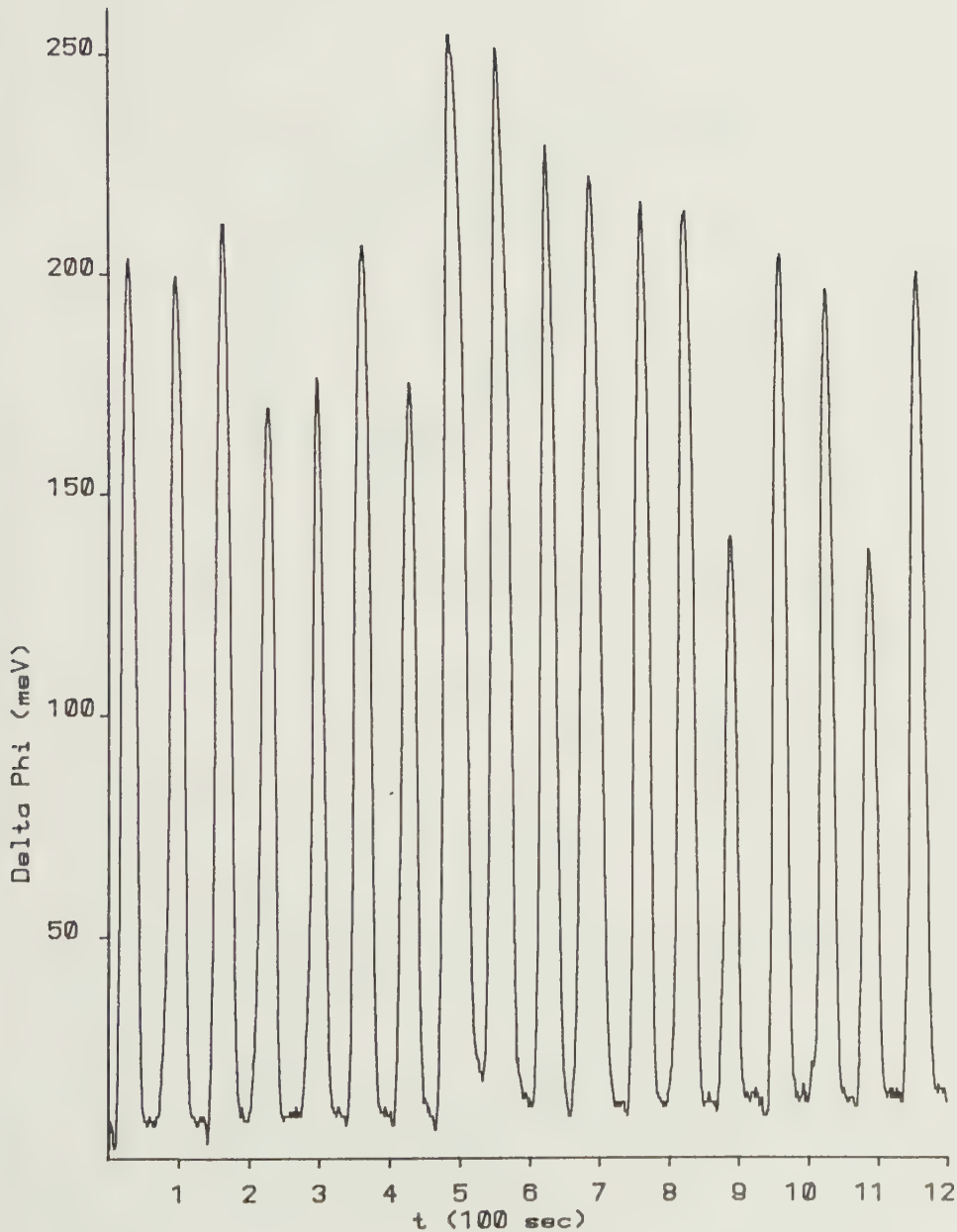


Abb. 5.41 p_{O_2} -Modulation; $\nu_{\text{mod}} = 15,0 \text{ MHz}$, $A_{\text{mod}} = 7,0 \text{ MHz}$ (weitere Betriebsparameter vgl. Abb. 5.29): harmonisches Entrainment - "chemische Resonanz" (vgl. Abb. 5.31, 5.38)

Leider war mit dem gegebenen Modulationssystem nur eine Variation der Erregungsfrequenz in Inkrementen von $\sim 0,2$ mHz zu erreichen, so daß es möglich erscheint, daß der Unterschied in den Amplituden zwischen dem flankierenden subharmonischen Verhalten und der Resonanz bei 15,0 mHz ($\delta \approx 100$ meV) noch deutlicher ausgeprägt sein könnte.

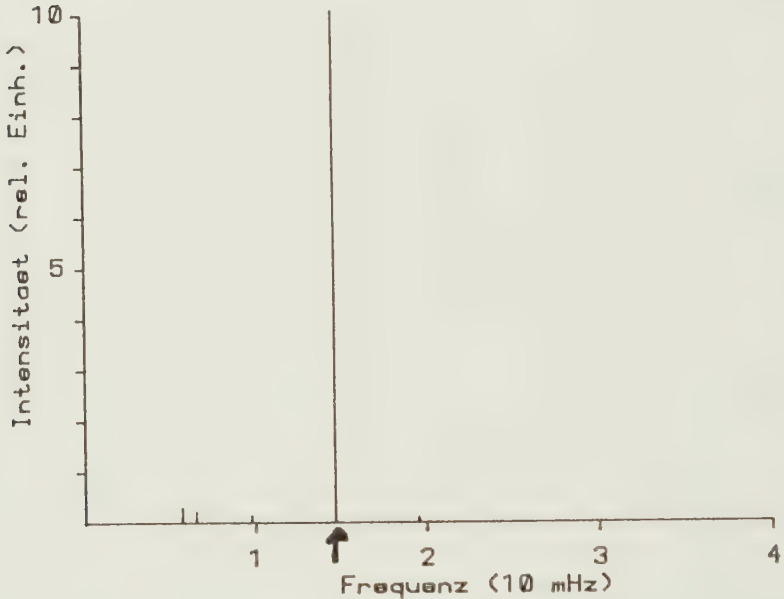


Abb. 5.42 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie in Abb. 5.41,

$\nu_{\text{mod}} = 15,0$ mHz, $A_{\text{mod}} = 7.0\%$ p_{O_2} : ausgeprägtes harmonisches Verhalten bei $\delta = 0,5\pi$ und maximaler Oszillationsamplitude

Ein ähnliches Verhalten einer modulierten oszillierenden Reaktion ist bisher nur von F.W. Schneider 1983 /140/ für den gedämpften BZ-Oszillator beschrieben und als "chemische Resonanz" klassifiziert worden /147/.

Die entsprechenden, durch Rekonstruktion aus den Zeitserien gewonnenen zweidimensionalen Phasenraum-Porträts zeigen ausgeprägte Unterschiede zwischen der Aufnahme der Zeitserie bei der Resonanz 15,0 mHz (Abb. 5.43) und dem flankierenden subharmonischen Verhalten (Abb. 5.44).

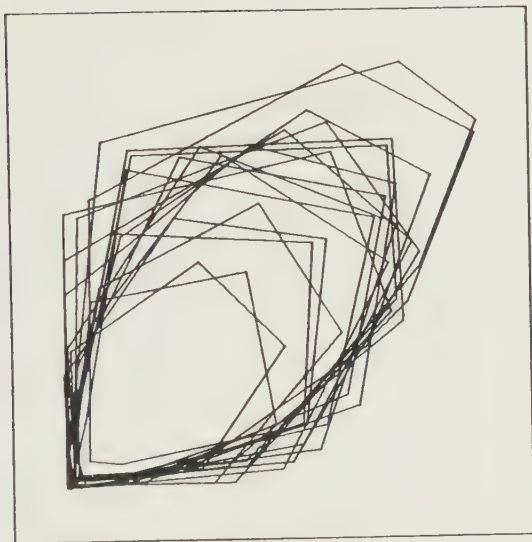


Abb. 5.43 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt ($\tau = 9,6$ s) der Zeitserie (1024 Punkte) in Abb. 5.41, $\nu_{\text{mod}} = 15,0$ mHz: harmonisches Entrainment

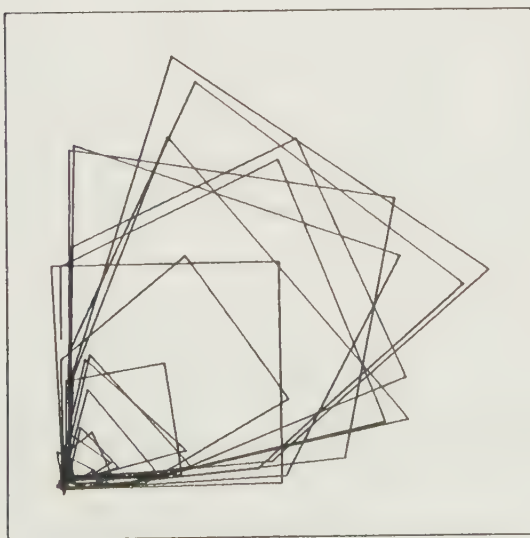


Abb. 5.44 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt ($\tau = 9,6$ s) der Zeitserie (1024 Punkte) in Abb. 5.45, $\nu_{\text{mod}} = 15,4$ mHz: flankierendes 1/2-subharmonisches Verhalten

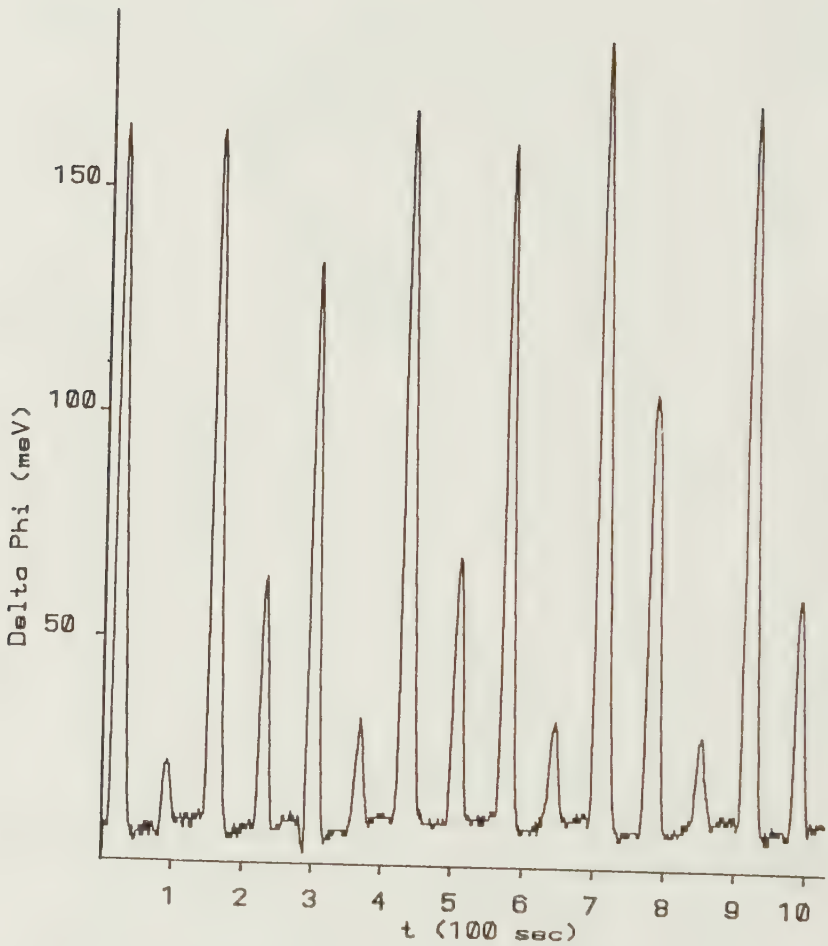


Abb. 5.45 p_{O_2} -Modulation; $\nu_{\text{mod}} = 15,4 \text{ MHz}$, $A_{\text{mod}} = 7,0 \text{ MHz}$ (weitere Betriebsparameter vgl. Abb. 5.29): Übergang von harmonischem zu $1/2$ -subharmonischem Verhalten (vgl. Abb. 5.40, 5.41)

Die Beobachtungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Für Bereiche hoher Erregungsfrequenz ähnelt das forcierte oszillatorische Verhalten dem des ungereizten Systems hinsichtlich der Parameter Amplitude und Frequenz.

- Für $40 \text{ MHz} < \nu_{\text{mod}} < 400 \text{ MHz}$ wird eine Erhöhung der Amplituden der forcierten Oszillationen gegenüber dem Verhalten ohne (bzw. mit hochfrequenter) Erregung gefunden; bei 154 MHz wird dabei ein Maximum durchlaufen.
- Im Bereich niedriger Erregungsfrequenz $\sim 4 \text{ MHz}$ waren neben forcierten Oszillationen hoher Amplitude ($\sim 300 \text{ meV}$) Zusatzoszillationen auf der absteigenden Flanke zu beobachten (komplexes superharmonisches Verhalten).
- "Chemische Resonanz", das heißt eine drastische Erhöhung der Oszillationsamplituden wird unter den gegebenen Betriebsparametern für 7,5 und 15,0 MHz bei harmonischem Entrainment beobachtet.
Im Falle der 15,0 MHz-Resonanz gelang der Nachweis von unmittelbar flankierendem 1/2-subharmonischem Verhalten bei 14,2 bzw. 15,4 MHz.
- Im Frequenzbereich 7 - 40 MHz wird abwechselnd subharmonisches und harmonisches Entrainment beobachtet, dazwischen tritt quasiperiodisches Verhalten auf.
- Die Phasendifferenz zwischen Erregung und forcierten Oszillationen wurde bei Zeitserien mit harmonischem Verhalten aufgezeichnet und zeigt die Charakteristik eines schwach gedämpften harmonischen Oszillators.

5.2.3 Variation der Erregungsamplitude

Während die Untersuchungen zur Variation der Modulationsfrequenz bei einer mittleren Erregungsamplitude von $7,0\% p_{O_2}$ durchgeführt wurden (5.2.2), soll jetzt eine Charakterisierung des Systemverhaltens in Abhängigkeit von A_{mod} erfolgen.

Die nachstehend beschriebenen Modulationsexperimente wurden bei einer Erregungsfrequenz von 15,0 MHz ausgeführt.

Schon bei einer Erregungsamplitude von $\geq 1\% p_{O_2}$ wird im Vergleich zum ungestörten Verhalten eine drastische Reduktion der Zahl der Koeffizienten der Frequenzspektren der Fourier-Analyse von Zeitserien identischer Punkt-

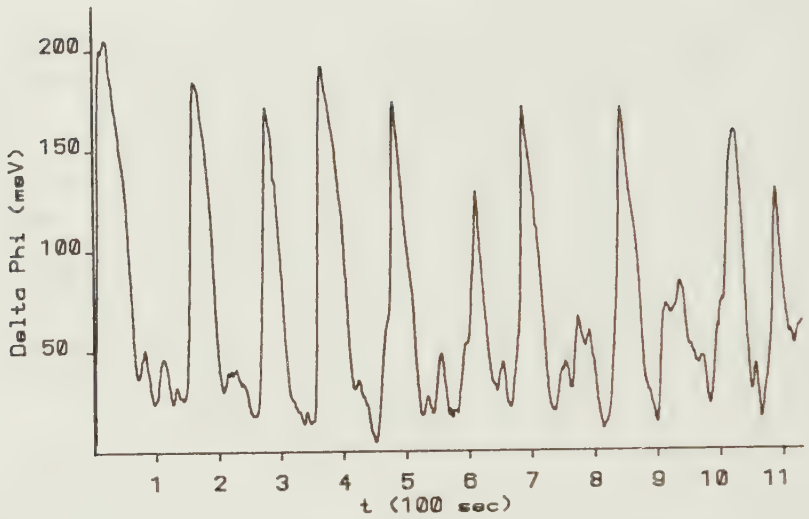


Abb. 5.46 p_{O_2} -Modulation; $A_{mod} = 1,3\%$, $\nu_{mod} = 15,0$ mHz, $p_{O_2} = 79 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{tot} = 83 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 517$ K: quasiperiodisches Verhalten

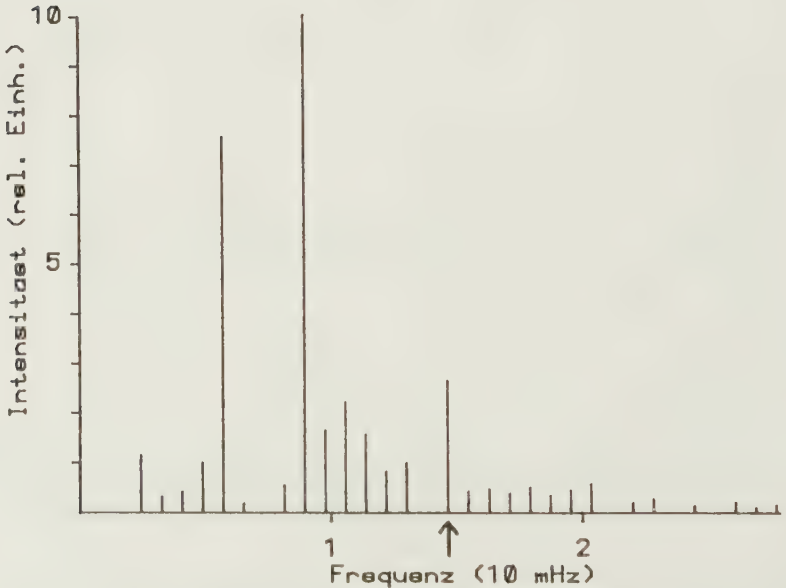


Abb. 5.47 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie (1024 Punkte)
in Abb. 5.46, $A_{mod} = 1,3\%$ p_{O_2} , $\nu_{mod} = 15,0$ mHz

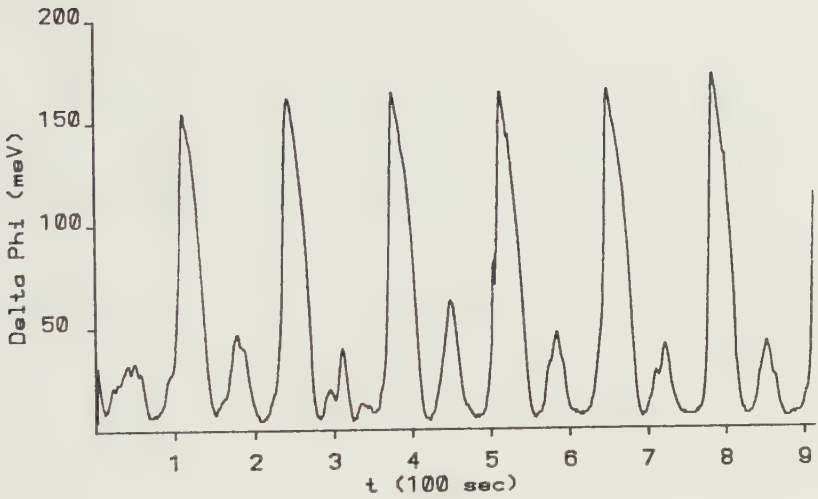


Abb. 5.48 p_{O_2} -Modulation; $A_{mod} = 2,5\% p_{O_2}$, $\nu_{mod} = 15,0$ mHz (weitere Betriebsparameter siehe Abb. 5.46): 1/2-subharmonisches Verhalten

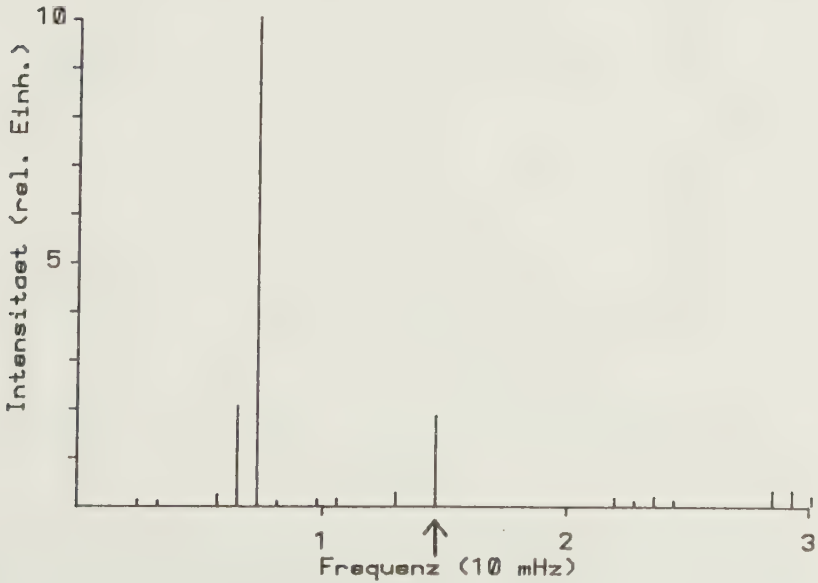


Abb. 5.49 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie (1024 Punkte)

in Abb. 5.48, $A_{mod} = 2,5\% p_{O_2}$, $\nu_{mod} = 15,0$ mHz

zahl beobachtet. Bei einer Erregungsamplitude von $1,3\% p_{O_2}$ zeigt die Zeitserie (Abb. 5.46) stellenweise quasiperiodisches Verhalten. Der der Erregungsfrequenz zugeordnete Koeffizient der Fourier-Analyse hat eine Intensität von 29,6%, die Hauptfrequenzen unter den Bedingungen der verhältnismäßig kleinen Reizamplitude sind 9,2 mHz ($I_{rel} = 100\%$) und 5,8 mHz ($I_{rel} = 75\%$; vgl. Abb. 5.47).

Oberhalb einer Modulationsamplitude von $2,5\% p_{O_2}$ wird ein Übergang von quasiperiodischem zu $1/2$ -subharmonischem Verhalten deutlich, wie eine Betrachtung der Zeitserie (Abb. 5.48) und des entsprechenden Frequenzspektrums der Fourier-Analyse (Abb. 5.49) belegt.

Im Grenzbereich $A_{mod} = 1,5 - 4\% p_{O_2}$ wird harmonisches Verhalten um so leichter erreicht, je niedriger die Modulationsfrequenz ist, das heißt, das System kann einer niederfrequenten Reizung in jedem Fall besser folgen.

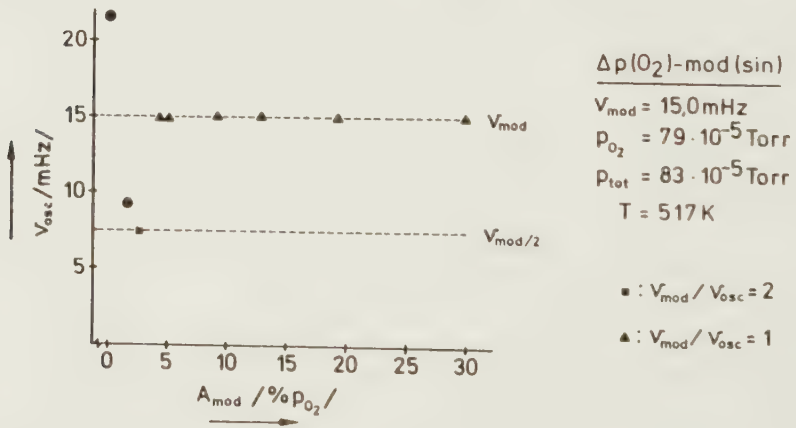


Abb. 5.50 Frequenzverhalten der forcierten Oszillationen in Abhängigkeit von der Modulationsamplitude

Oberhalb einer Modulationsamplitude von $4\% p_{O_2}$ wird unter den gewählten Betriebsbedingungen: $V_{mod} = 15,0 \text{ mHz}$, $p_{O_2} = 79 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{tot} = 83 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $T = 517 \text{ K}$, nur mehr harmonisches Entrainment beobachtet (Abb. 5.50 - 5.52).

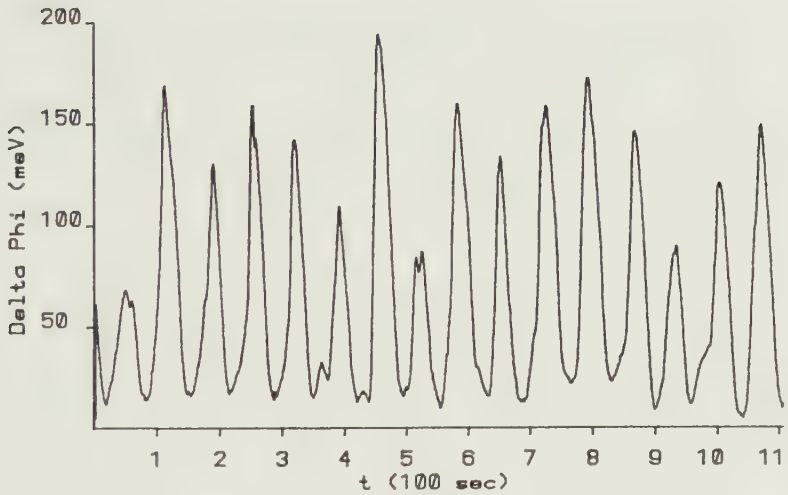


Abb. 5.51 p_{O_2} -Modulation; $A_{mod} = 4,4\% p_{O_2}$, $\nu_{mod} = 15,0$ mHz (weitere Betriebsparameter siehe Abb. 5.46): Übergang zu harmonischem Entrainment

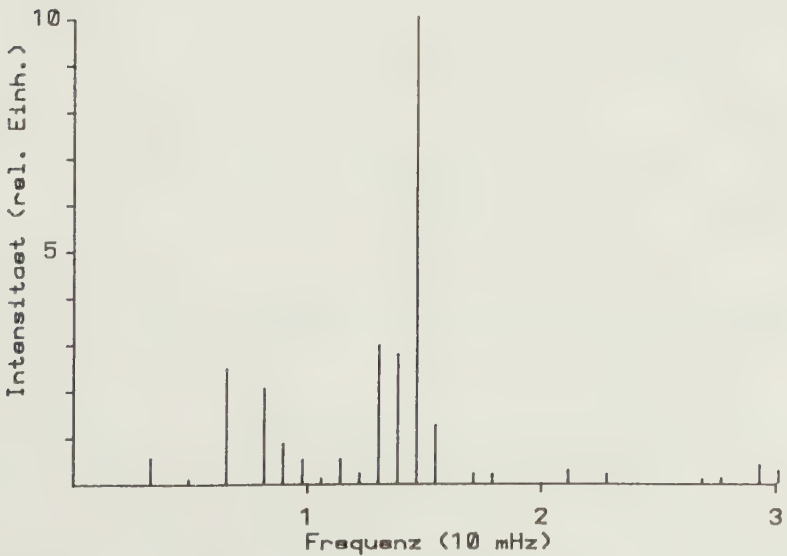


Abb. 5.52 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie (1024 Punkte) in Abb. 5.51, $A_{mod} = 4,4\% p_{O_2}$, $\nu_{mod} = 15,0$ mHz

Mit steigender Modulationsamplitude durchläuft das System somit verschiedene Zustände: quasiperiodisches, 1/2-subharmonisches und harmonisches Verhalten (Abb. 5.46, 5.48, 5.51, 5.54, 5.50)

Die Untersuchung des Amplitudenverhaltens der forcierten Oszillationen zeigt, daß, sobald die Erregung in Form von sinusförmiger Modulation des Sauerstoffdrucks zugeschaltet wird, im Vergleich zum autonomen Verhalten größere Amplituden erzielt werden.

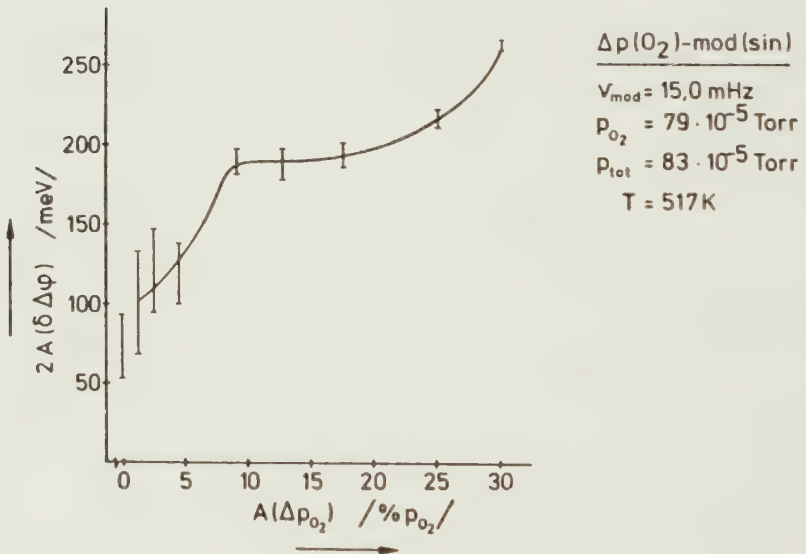


Abb. 5.53 Amplituden der forcierten Oszillationen in Abhängigkeit von den Erregungsamplituden

Im Bereich $A_{\text{mod}} = 5 - 10\% p_{O_2}$ wird ein mittlerer Anstieg der Amplituden der erregten Oszillationen um 100 meV verzeichnet, es schließt sich für den Bereich 10 - 20% ein leicht geneigtes Plateau an, das für $A_{\text{mod}} > 20\% p_{O_2}$ in einen Bereich stärkerer Steigung übergeht.

Oberhalb einer Erregungsamplitude von 19% p_{O_2} werden keine ausgeprägten niederfrequenten Einhüllenden (Abb. 5.51) im Amplitudenverhalten der Oszillationen mehr beobachtet, es resultiert streng harmonisches Entrainment.

Während für die Untersuchung die Betriebsparameter so gewählt wurden, daß die Oszillationen auf dem $\Delta\varphi$ -Niveau der CO-bedeckten Fläche beginnen und enden, wird oberhalb einer Erregungsamplitude von 4,0% p_{O_2} (Abb. 5.51) – also parallel mit dem Einsetzen von harmonischem Verhalten – eine Ablösung beobachtet und die Oszillationen berühren keines der beiden ausgezeichneten $\Delta\varphi$ -Niveaus mehr.

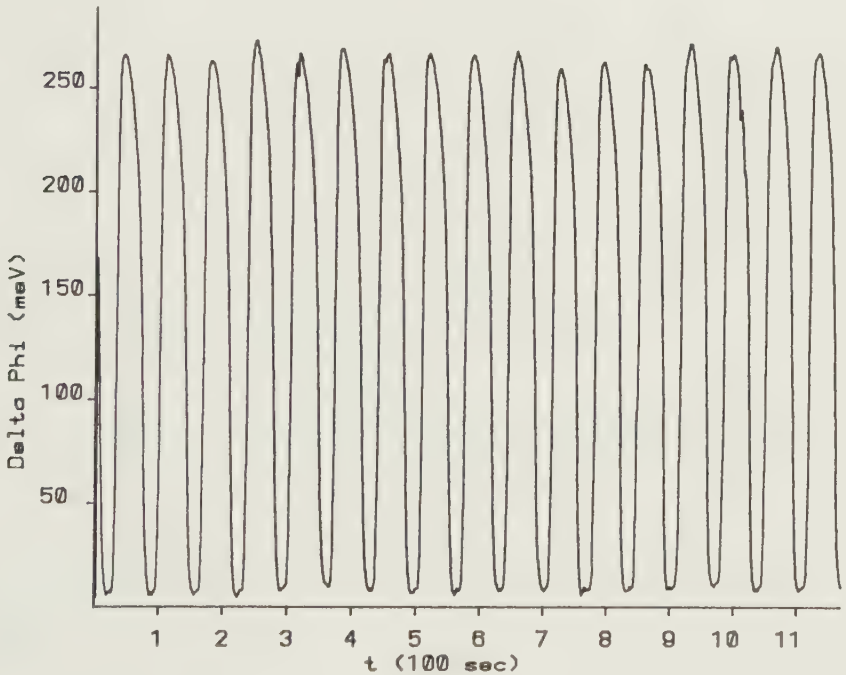


Abb. 5.54 p_{O_2} -Modulation; $A_{\text{mod}} = 29,7\% p_{O_2}$, $\nu_{\text{mod}} = 15,0 \text{ mHz}$ (weitere Betriebsparameter siehe Abb. 5.46): harmonisches Verhalten

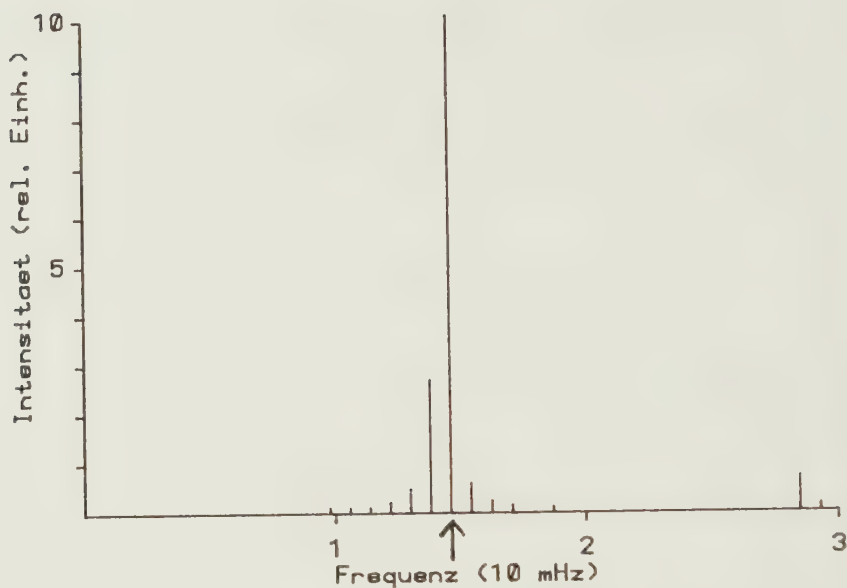
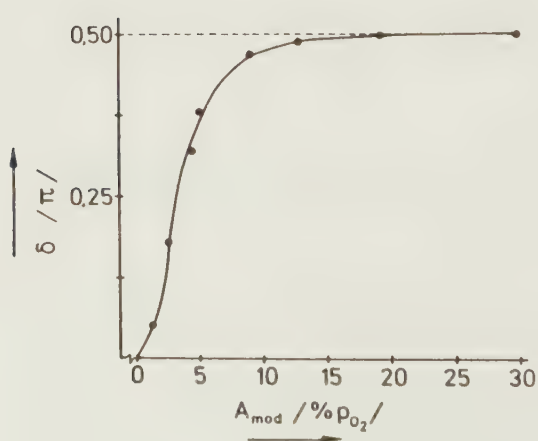


Abb. 5.55 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse der Zeitserie in Abb. 5.54,

$A_{\text{mod}} = 29,7\% p_{\text{O}_2}$, $\nu_{\text{mod}} = 15,0 \text{ mHz}$: harmonisches Verhalten



$\Delta p(\text{O}_2) - \text{mod}(\sin)$

$\nu_{\text{mod}} = 15,0 \text{ mHz}$

$p_{\text{O}_2} = 79 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$

$p_{\text{tot}} = 83 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$

$T = 517 \text{ K}$

Abb. 5.56 Phasenwinkel δ als Funktion der Modulationsamplitude

Eine Untersuchung der Phasendifferenz zwischen periodischer Störung und resultierendem Oszillationsverhalten zeigt ein kontinuierliches Anwachsen des ϕ -Wertes, bis mit $A_{\text{mod}} = 19\% p_{\text{O}_2}$ schließlich der Grenzwert $\pi/2$ erreicht wird, der auch unter weiterer Steigerung der Reizamplitude bei gegebener Erregungsfrequenz von 15,0 MHz nicht überschritten wird.

Zusammenfassend läßt sich der Einfluß der Erregungsamplitude auf das Modulationsgeschehen wie folgt beschreiben:

- Der Einfluß der periodischen Störung macht sich für $\nu_{\text{mod}} = 15,0$ MHz ab $A_{\text{mod}} \geq 1\% p_{\text{O}_2}$ durch Reduktion der Zahl der Koeffizienten der Fourier-Analyse ebenso bemerkbar, wie in einer generellen Erhöhung der mittleren Amplituden der forcierten Oszillation. Es wird zunächst quasiperiodisches Verhalten registriert.
- Zwischen $A_{\text{mod}} = 2,5$ und $4\% p_{\text{O}_2}$ wird ein Bereich 1/2-subharmonischen Verhaltens beobachtet, der nach der unteren Grenze hin in quasiperiodisches nach oben hingegen in harmonisches Verhalten übergeht.
- Im Grenzbereich niedriger Erregungsamplituden kann harmonisches Verhalten durch den Übergang zu niedrigeren Modulationsfrequenzen erreicht werden.
- Streng harmonisches Entrainment resultiert für $A_{\text{mod}} > 4\% p_{\text{O}_2}$; die Amplituden der erregten Oszillationen steigen in charakteristischer Weise mit der Erhöhung von A_{mod} .
- Während im Bereich subharmonischen Verhaltens kleine Phasenwinkel zwischen Erregung und forcierten Oszillationen beobachtet wurden, wird bei hohen A_{mod} -Werten $\pi/2$ unter den gegebenen Bedingungen asymptotisch erreicht.

5.2.4 Prägung der Oszillationsform

Während bei autonomen Oszillationen in unterschiedlichen Systemen verschiedene Oszillationsformen beschrieben wurden /120,145,147,154-156/, war durch die Variation der Betriebs- bzw. der Modulationsparameter A_{mod} ,

ν_{mod} für periodische p_{O_2} - bzw. T-Variation bei der CO-Oxidation an Pt(100) keine einschneidende Änderung der Oszillationsform zu erreichen.

In der Literatur gibt es vereinzelt Hinweise auf das Einsetzen von Rechteckimpulsen statt der üblichen sinusförmigen Erregung /157/, jedoch ohne genauere Beschreibung des Responseverhaltens.

Der Phänotyp spontaner Oszillationen ist in Abb. 4.2 bzw. 5.57 wiedergegeben.

Er ist gekennzeichnet durch einen raschen Abbau der CO-Bedeckung infolge autokatalytischer Abreaktion /105/ und anschließendem langsamen erneuten Erreichen des $\Delta\psi$ -Niveaus der CO-bedeckten Fläche.

$$\begin{array}{l} \Delta\psi \\ p_{O_2} = 81 \cdot 10^{-5} \text{ Torr} \\ p_{\text{tot}} = 94 \cdot 10^{-5} \text{ Torr} \\ T = 520 \text{ K} \end{array} \quad \text{Osc}$$

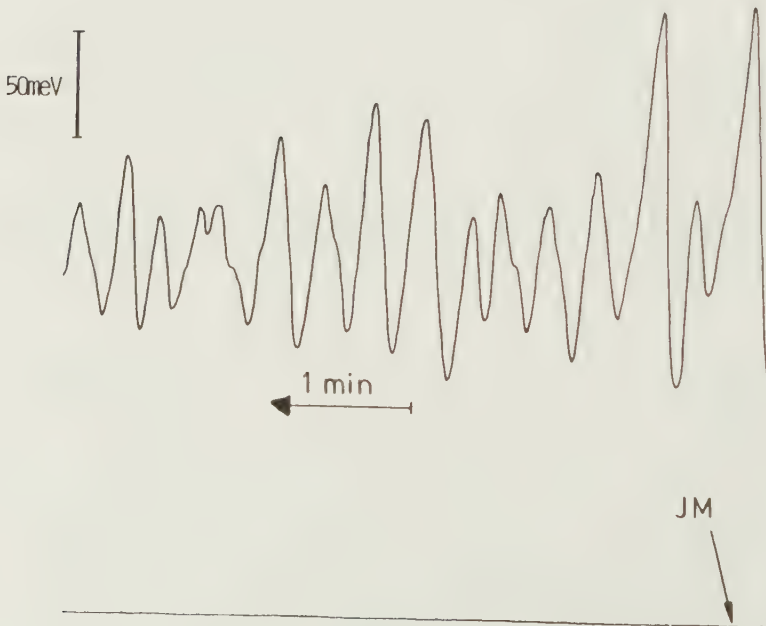


Abb. 5.57 Autonome Oszillationen unmittelbar vor den Modulationsexperimenten

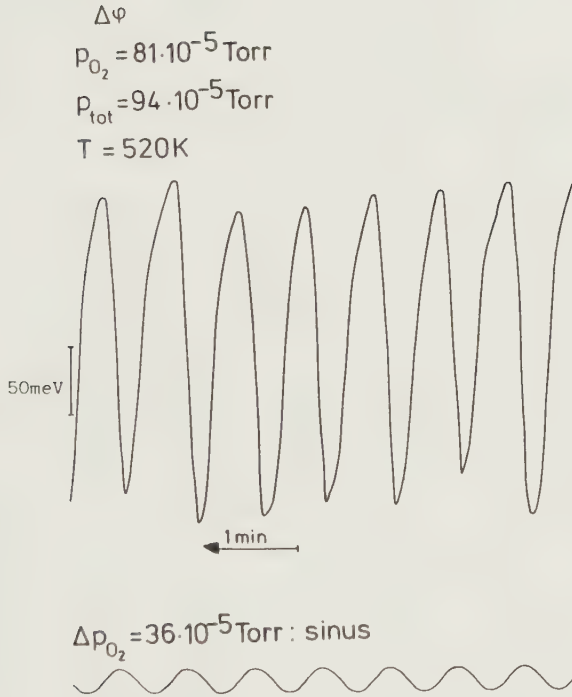


Abb. 5.58 p_{O_2} -Modulation; $\nu_{\text{mod}} = 20,2 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 22\% p_{O_2}$, sinusförmige Erregung (weitere Betriebsparameter vgl. Abb. 5.57): harmonisches Entrainment

Durch Variation der Modulationsparameter A_{mod} , ν_{mod} ist es zwar möglich, bei sinusförmiger Erregung diese ausgeprägte Asymmetrie der Oszillationsform der Austrittsarbeit, wie sie bei autonomen Verhalten auftritt, etwas zu mindern, jedoch nicht vollständig aufzuheben (Abb. 5.58).

Die rückkopplungsstabilisierte Modulation des Sauerstoffpartialdrucks gestattet nun, durch einen Umbau des RC-Generators dem Gasstrom unterschiedliche Erregungsprofile identischer Frequenz aufzuprägen (Abb. 5.24).

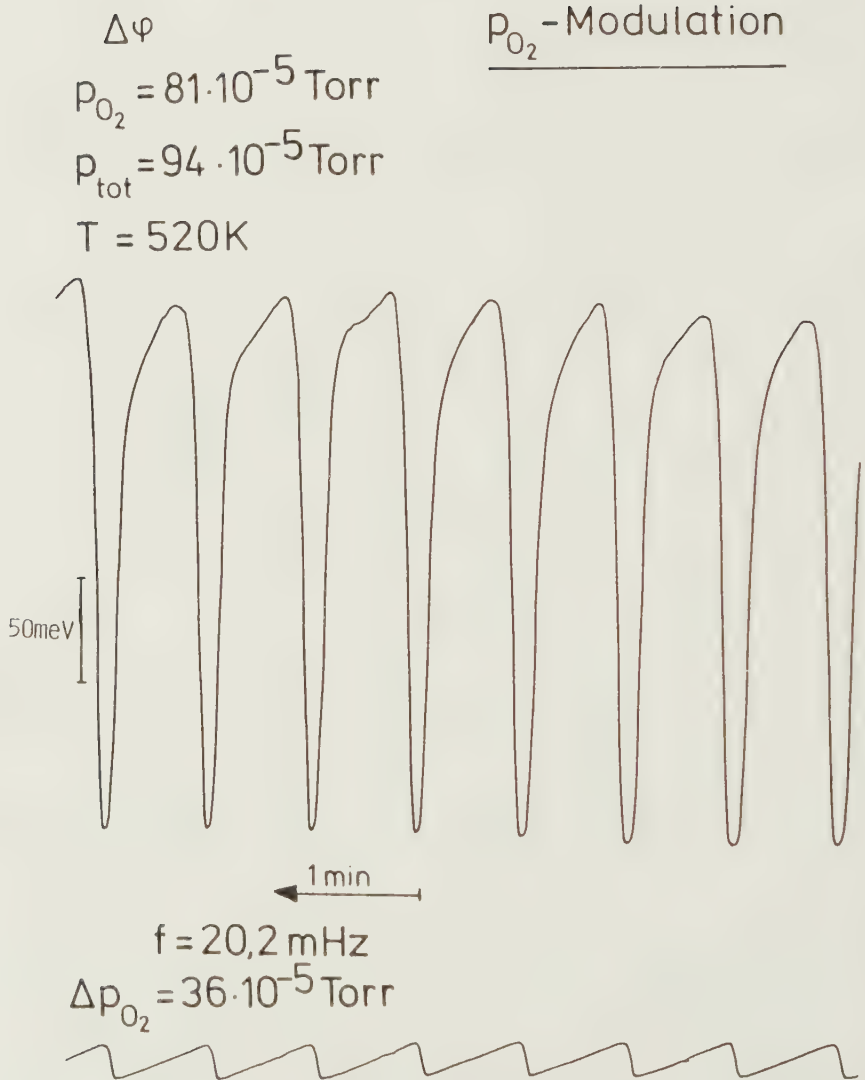


Abb. 5.59 p_{O_2} -Modulation; $\nu_{\text{mod}} = 20,2 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 22\% p_{O_2}$, $\wedge$ -Erregung
(weitere Betriebsparameter vgl. Abb. 5.57)

Im folgenden soll der Einfluß von zwei zueinander symmetrischen Dreiecks-Erregungsformen mit je einer langsam und rasch abfallenden (bzw. ansteigenden) Flanke besprochen werden.

Die Betriebsparameter für das autooszillatorische Verhalten ($p_{O_2} = 81 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{tot} = 94 \times 10^{-5}$ Torr, $T = 520$ K) wurden so gewählt, daß die Oszillationen keines der beiden ausgezeichneten $\Delta\varphi$ -Niveaus berührten (Abb. 5.57).

Die Modulationsamplitude von 22% p_{O_2} und Erregungsfrequenz (20,2 mHz) wurden unabhängig von der Wahl der Erregungsform beibehalten.

Wurde eine Dreieckscharakteristik der Modulation mit raschem p_{O_2} -Anstieg, der nach Erreichen des Maximums langsam absank, gewählt (Abb. 5.59), so kam diese Art der Reizung dem System insofern entgegen, als der dadurch begünstigte rasche Übergang von der CO-bedeckten zum $\Delta\varphi$ -Niveau der sauerstoffbedeckten Fläche dem autonomen Verhalten entspricht.

Wie Abb. 5.59 zeigt, verläuft der Übergang vom $\Delta\varphi$ -Niveau der CO- zur sauerstoffbedeckten Fläche immer noch etwas steiler, der Phasenwinkel war dem der sinusförmigen Erregung (vgl. Abb. 5.58) vergleichbar ($0,4\pi$).

Gänzlich anders gestaltet sich der Verlauf einer Zeitserie forcierter Oszillationen, denen eine dreiecksförmige Erregung mit zunächst langsam ansteigendem Sauerstoffpartialdruck, der danach rasch abfällt, zugrunde liegt (Abb. 5.60).

Hier wird unter den gegebenen Betriebs- und Modulationsbedingungen zwischen den Maxima der Erregung und den $\Delta\varphi$ -Oszillationen nur mehr eine sehr kleine Phasenverschiebung ($\sim 0,05\pi$) beobachtet.

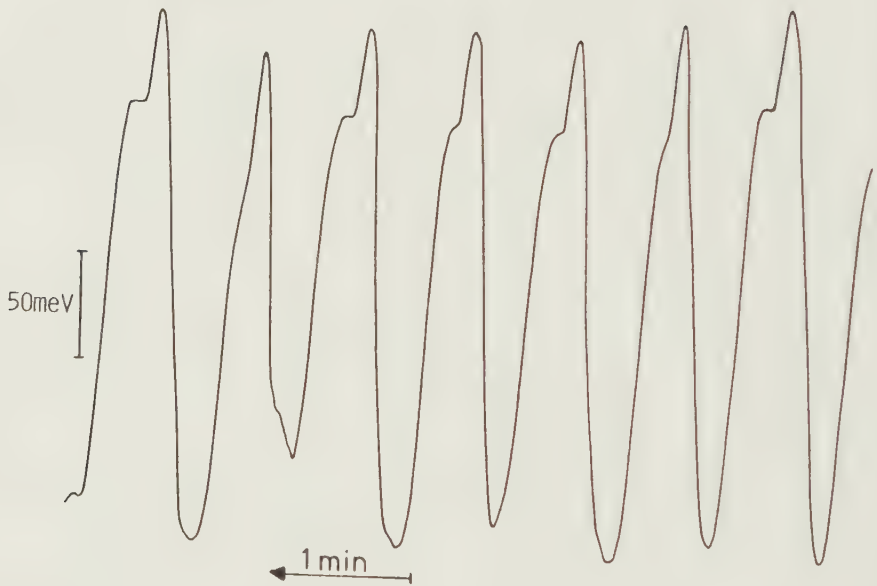
Im Bereich des raschen Abfalls des p_{O_2} -Werts erhält die forcierte Oszillation eine zusätzliche Schulter. Die schlagartige Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks steht der beim autonomen Verhalten beobachteten langsamen Bewegung des Systems auf das $\Delta\varphi$ -Niveau der CO-bedeckten Fläche hin entgegen.

Die Frequenzspektren der Fourier-Analyse der Zeitserien in Abb. 5.58, 5.60 sind einander sehr ähnlich, stellen also keinen guten Monitor für die Prägnanz von Oszillationsformen dar.

Deutlich zutage treten die Unterschiede in der Oszillationsform jedoch in den durch Rekonstruktion aus den Zeitserien gewonnenen zweidimensionalen Phasenraum-Porträts (vgl. Abb. 5.61, 5.62).

$$\Delta\varphi$$
$$p_{O_2} = 81 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$
$$p_{\text{tot}} = 94 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$
$$T = 520 \text{ K}$$

p_{O_2} -Modulation



$$f = 20,2 \text{ mHz}$$
$$\Delta p_{O_2} = 36 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$



Abb. 5.60 p_{O_2} -Modulation; $\nu_{\text{mod}} = 20,2 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 22\% p_{O_2}$, 1-Erregung
weitere Betriebsparameter vgl. Abb. 5.57): asymmetrisches Ver-
halten, Auftreten einer Oszillationsschulter (vgl. Abb. 5.59)

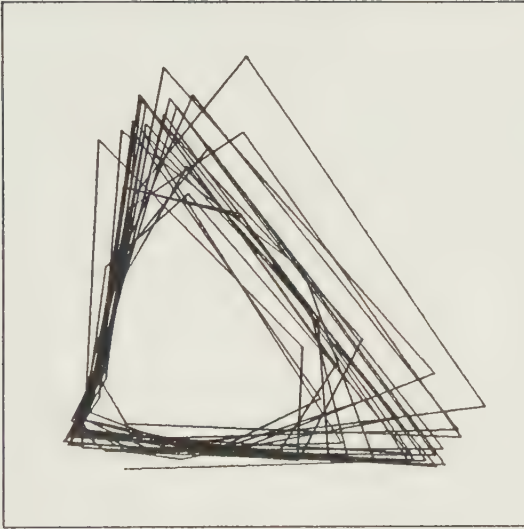


Abb. 5.61 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt ($\tau = 11,18$ s) von 1024 Punkten der Zeitserie in Abb. 5.59, p_{O_2} -Modulation:

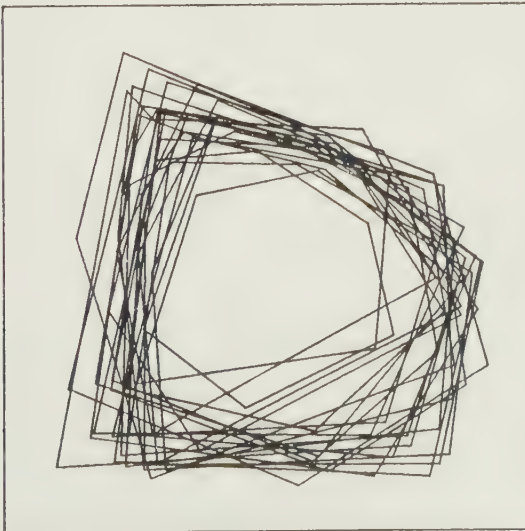


Abb. 5.62 Zweidimensionales Phasenraum-Porträt ($\tau = 11,18$ s) von 1024 Punkten der Zeitserie in Abb. 5.60, p_{O_2} -Modulation:

Wird ein symmetrisches Dreieck als Erregungsmuster angeboten, so wird ein der sinusförmigen Erregung verwandtes Verhalten beobachtet, das sich jedoch als extrem instabil gegenüber kleinen Verschiebungen der Erregungsfrequenz erweist.

Es ist bei diesem Erregungstyp so meist nur quasiperiodisches Verhalten aufgrund der durch den experimentellen Rahmen vorgegebenen Frequenzinkremente von 0,2 mHz zu erhalten.

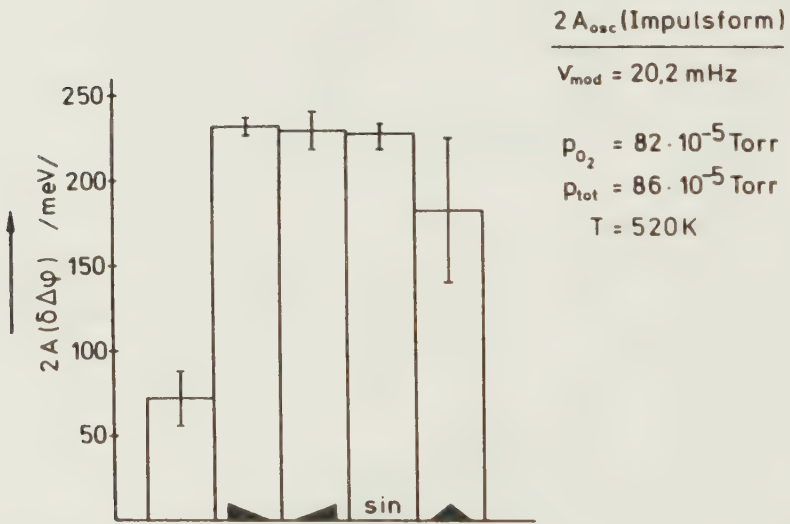


Abb. 5.63 Amplituden forcierter Oszillationen bei unterschiedlicher Erregungsform der p_{O_2} -Modulation

Untersucht man das Verhalten der Oszillationsamplituden, so zeigt sich gegenüber autonomem Verhalten generell eine drastische Erhöhung ($\sim 180 \text{ meV}$).

Innerhalb einer Standardabweichung ist das Amplituden-Verhalten für sinusförmige und die beiden zueinander symmetrischen Dreiecksimpulse mit steiler bzw. flacher Flanke identisch, nur die Amplituden des quasiperiodischen Verhaltens bei Reizung mit symmetrischer Dreieckscharakteristik fällt demgegenüber ab.

Es wurde in Kapitel 5 gezeigt, daß durch geeignete Wahl von Modulationsparametern innerhalb des Existenzbereiches autonomer Oszillationen in den Parameterebenen p_{CO}/p_{O_2} und p_{CO}/T der Übergang zu quasiperiodischem, super- und subharmonischem sowie harmonischem Verhalten erzielt werden kann. Unter gewissen Umständen wird chemische Resonanz sowie eine charakteristische Prägung der Form der forcierten Oszillationen beobachtet. Es ist dabei festzustellen, daß der Phasenwinkel zwischen periodischer Störung und Synchronisationsverhalten nur durch die Vorgabe des Satzes von Betriebs- und Modulationsparametern bestimmt wird.

6. LEED-Untersuchungen zur Modulation von p_{O_2}

Während bei der Aufzeichnung der Austrittsarbeit mit Hilfe der Kelvinsonde ($\sim 25 \text{ mm}^2$) über einen großen Bereich des Kristalls ($\sim 40 \text{ mm}^2$) gemittelt und damit das globale Oberflächengeschehen aufgezeichnet wird, erfaßt der Strahl der Primärelektronen bei LEED-Untersuchungen (Strahldurchmesser $\sim 0,7 \text{ mm}$) einen um zwei Größenordnungen kleineren Oberflächenausschnitt. Die Unterschiede zwischen autonomem und forciertem oszillatorischen Verhalten wurden auch mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen untersucht.

6.1 In situ LEED-Experimente an der Grenze Hoch-, Feinvakuum

Bei LEED-Untersuchungen der CO-Oxidation an Pt(100) wird, sofern man die Betriebsparameter innerhalb der Oszillationsgebiete der p_{CO/O_2} -, $p_{CO/T}$ - Zustandsdiagramme wählt, ein periodischer Wechsel des Beugungsbildes (Abb. 6.1) beobachtet /36/.

Es handelt sich dabei um das Beugungsbild der (5×20) -Überstruktur, die der quasihexagonalen Anordnung der Oberflächenatome der rekonstruierten Pt(100)-Fläche entspricht (hex, /107,108/) und zum andern um eine $c(2 \times 2)CO$ -Struktur auf der unrekonstruierten Fläche ((1x1), /99/).

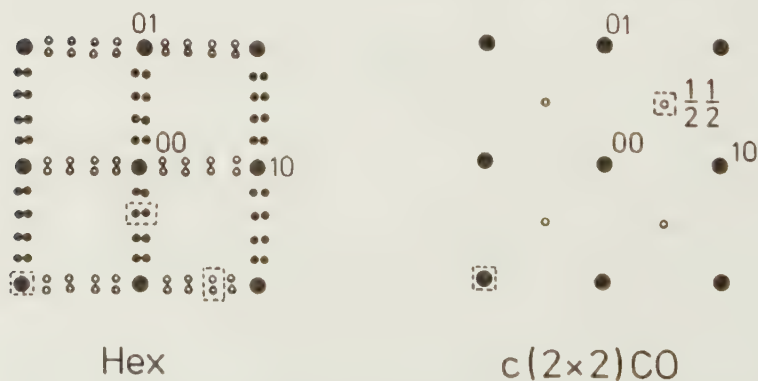


Abb. 6.1 LEED-Bilder der beiden mit dem oszillatorischen Verhalten verknüpften Oberflächenstrukturen (vgl. Abb. 4.1) von Pt(100): Hex, 1×1 mit $c(2 \times 2)CO$ -Überstruktur. Eingezeichnet sind die für die Intensitätsmessung herangezogenen Reflexe.

Der Einsatz des Video-LEED-Systems (vgl. 2.4) gestattet das Setzen geeigneter elektronischer Fenster und zeichnet die zeitliche Entwicklung der integralen Intensität unter Korrektur des Untergrundes auf. Auf diese Weise kann LEED als Monitor für das Vorliegen der beiden mit den Oszillationen einhergehenden Oberflächenphasen verwendet werden.

Die Aufzeichnung der Phasenbeziehung zwischen der Intensität der $c(2 \times 2)CO$ -Überstruktur ($(1/2 \ / \ 1/2)$ -Reflex), welche mit der (1×1) -Struktur der obersten Atomlage des Pt(100)-Substrats einhergeht (und sich für den theoretischen Bedeckungsgrad $\theta = 1/2$ optimal ausbildet), und der rekonstruierten hex-Phase zeigt Abb. 6.2

LEED - Osc.

$p_{O_2} = 1,47 \cdot 10^{-4}$ Torr ---- Hex

$p_{tot} = 1,57 \cdot 10^{-4}$ Torr — $c(2 \times 2)$

$T = 480$ K

$BV = 60$ eV

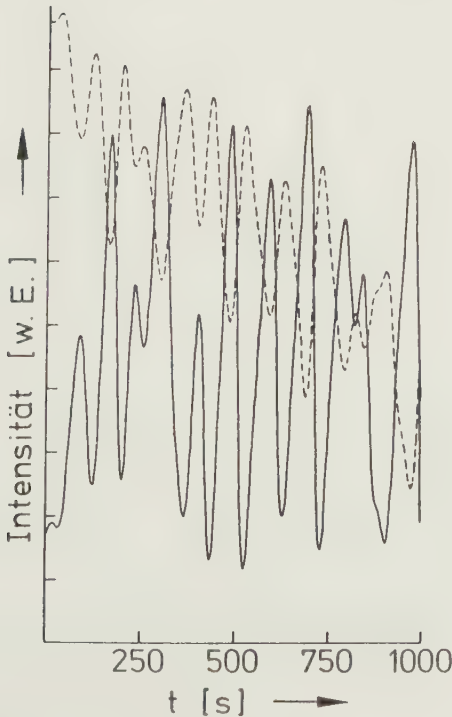


Abb. 6.2 Simultane Aufzeichnung der hex- und $c(2 \times 2)$ -Intensität während autonomem oszillatorischen Verhalten

Beide Strukturen koexistieren nur in sehr kurzen Zeitspannen während ihres Auf- und Abbaus /36/.

Bei der Untersuchung von moduliertem oszillatorischen Verhalten ist man aufgrund der experimentellen Beschränkung durch die Regelungskapazität des rückkopplungsstabilisierten Gaseinlaßsystems auf die Wahl von p_{O_2} -Werten $> 20 \times 10^{-5}$ Torr angewiesen. In diesem Druckbereich und bei den niedrigen Energien spielen zwar beam damaging-Effekte im stationären Betrieb eine untergeordnete Rolle, aber die Aufzeichnungsdauer für dynamisches Verhalten ist mit kommerziellen Filamenten der Elektronenkanone auf wenige Minuten beschränkt.

Aus diesem Grund wurde für die LEED-Langzeituntersuchungen (bis zu 12 h) ein Iridiumfilament ($\phi = 0,2$ mm) präpariert, das bis zu 150 Betriebsstunden und einem Strahlstrom von $0,1 \mu A$ unter Oszillationsbedingungen einsetzbar war.

Im Gegensatz zu der bisher geübten Praxis /37/ der mechanischen Auftragung von ThO_2 aus einer wäßrigen Suspension wurde diese mit Erfolg durch Kathodophorese in Isopropanol ersetzt.

Die Abscheidung geschah unter kontinuierlichem Rühren aus 100 ml einer ThO_2 -Suspension in getrocknetem Isopropanol (200 mg/100 ml), dem zur Erhöhung der Leitfähigkeit $10 \text{ mg } Th(NO_3)_4 \times 10 H_2O$ (Merck 8162) sowie 2 ml Deionat zugesetzt wurden.

Das kommerzielle ThO_2 (Merck 12373) wurde in einem Achatmörser sorgfältig zerrieben. Die Kathodophorese /158/ gegenüber einem Nickelblech beanspruchte bei typischen Betriebsparametern (150 V; 15 mA) zwischen 45 und 60 Sekunden. Die Güte des so erhaltenen ThO_2 -Überzugs des in die Halterung des Wehnelt-Zylinders eingepaßten Ir-Filaments war entscheidend für die Einsatzdauer bei Sauerstoffdrücken an der Grenze Hoch-, Feinvakuum.

Im UHV wurde das Filament anschließend vorsichtig über 12 h hinweg mit schrittweise steigendem Heizstrom "ausgegast" ($p_r \sim 5 \times 10^{-10}$ Torr). Das Filament zeigt darauf einen metallisch glänzenden Überzug. Erst nach etwa 10 h konnte bei dieser Prozedur, bei dem wegen der beabsichtigten Verwendung in Sauerstoffatmosphäre begrenzten Heizstrom, eine meßbare Emission bei einer Energie der Primärelektronen zwischen 30 - 60 eV registriert werden.

Erst dieses Präparationsverfahren gestattete es, LEED-Langzeitexperimente zum Studium des dynamischen Verhaltens im für das Modulationssystem annehmbaren Druckbereich $20 - 30 \times 10^{-5}$ Torr auszuführen.

Um den Einfluß der Sauerstoffmodulation auf die Primär- bzw. Sekundärelektronenausbeute abschätzen zu können, wurde für die typischen Betriebsparameter $T = 480 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 30 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $E_p = 30 - 60 \text{ eV}$ die Intensität der Grundgitterreflexe mit und ohne Zuschaltung der p_{O_2} -Modulation ($\nu_{\text{mod}} = 10,0 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 10\% p_{\text{O}_2}$) untersucht und innerhalb der Fehlergrenzen unverändert gefunden.

6.2 Korrelation von LEED- und $\Delta\varphi$ -Zeitreihen

Nachdem die experimentellen Voraussetzungen zur Aufzeichnung des Modulationsverhaltens geschaffen waren, konnte mit Hilfe des Video-Systems ein Studium der LEED-Zeitreihen mit und ohne Zuschaltung von sinusförmiger Erregung durchgeführt werden.

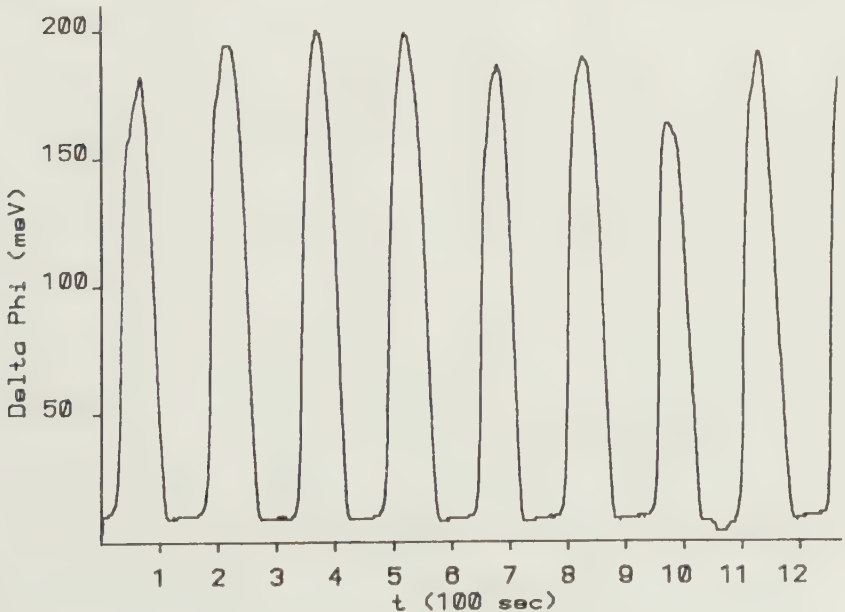


Abb. 6.3 p_{O_2} -Modulation unmittelbar vor LEED-Aufzeichnungen; $p_{\text{O}_2} = 28,7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{\text{tot}} = 30,7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $T = 504 \text{ K}$, $\nu_{\text{mod}} = 6,7 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 8,0\% p_{\text{O}_2}$: harmonisches Entrainment

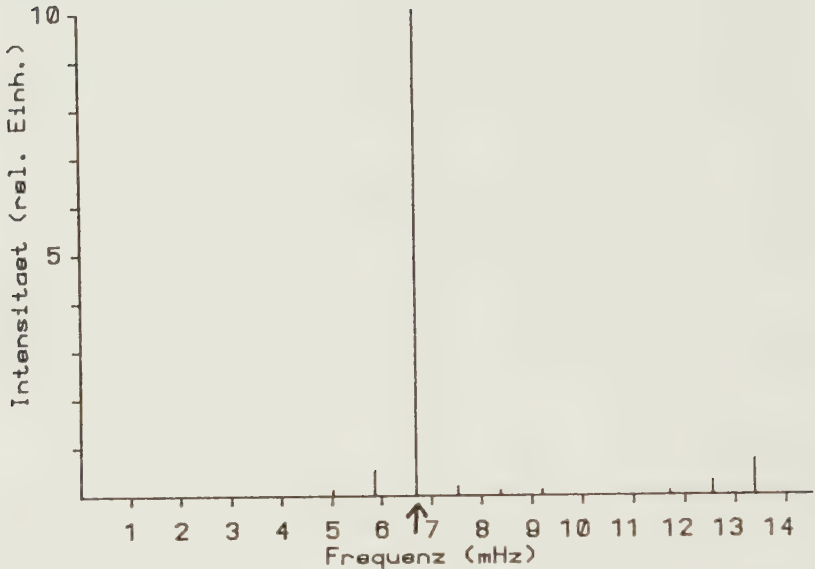


Abb. 6.4 Frequenzspektrum der Fourier-Analyse in Abb. 6.3, $\nu_{\text{mod}} = 6,7 \text{ mHz}$
 $A_{\text{mod}} = 8,0\% p_{\text{O}_2}$: harmonisches Entrainment

Um möglichst überschaubare Verhältnisse zu erhalten, wurde zunächst bei gegebenen Betriebs- ($p_{\text{O}_2} = 28,7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{\text{tot}} = 30,7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $T = 504 \text{ K}$) und gewählten Modulationsparametern ($\nu_{\text{mod}} = 6,7 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 8,0\% p_{\text{O}_2}$) versucht, ein gegen Störungen sehr stabiles harmonisches Entrainment bei den ΔP -Oszillationen einzustellen (Abb. 6.3, 6.4).

Als das System über zwei Stunden hinweg ohne Variation der sukzessiv aufgenommenen Frequenzspektren (Abb. 6.4) der Fourier-Analyse stabiles harmonisches Verhalten zeigt und dieses innerhalb von 15 Schwingungsperioden nach vorausgehendem Ab- und Anschalten der Modulation reproduzierbar wieder erreicht wurde, erfolgte die Positionierung des Einkristalls mit Hilfe des Manipulators vor der vier Minuten zuvor (Ausgasen!) angestellten LEED-Kanone.

Das Video-LEED-System gestattete es, sodann die Intensität des der $c(2 \times 2)\text{CO}$ -Struktur zuordenbaren $(1/2 \text{ } / \text{ } 1/2)$ -Reflexes aufzuzeichnen.

Auch in den resultierenden LEED-Zeitserien zeigte sich harmonisches Entrainment (Abb. 6.5), das nach dem Abschalten der Modulation in aperiodisches Verhalten überging (Abb. 6.6).

Die LEED-Oszillationen zeigten jedoch kein so stabiles Amplitudenverhalten, wie man es bei der Untersuchung der Austrittsarbeit (Abb. 6.3) beobachtete, auch war eine Feinstruktur auf und zwischen den einzelnen Schwingungen bei allen Untersuchungen, ob nun mit zu- oder abgeschalteter p_{O_2} -Modulation, zu erkennen.

Hinsichtlich des Modulationsverhaltens zeigten Δp - und LEED-Zeitserien identisches Verhalten; harmonisches Entrainment war in reproduzierbarer Weise ansteuerbar.

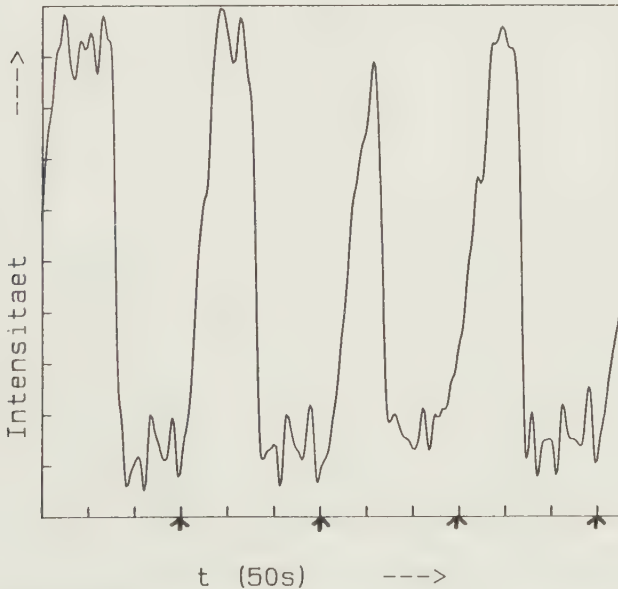


Abb. 6.5 Aufzeichnung der LEED-Intensität des (1/2 / 1/2)-Reflexes ($E_p = 38$ eV; Betriebs- bzw. Modulationsbedingungen vgl. Abb. 6.3): harmonisches Entrainment. Das Minimum der Sauerstoffmodulation fällt mit dem Anstieg der $c(2 \times 2)$ -Intensität zusammen.

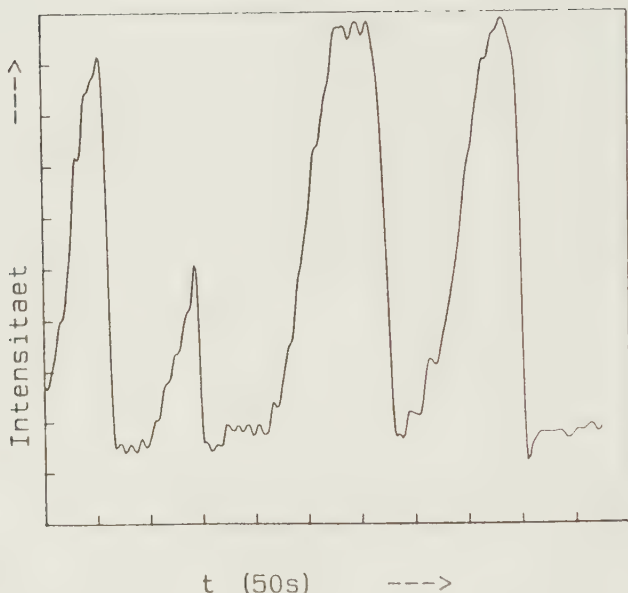


Abb. 6.6 LEED-Zeitserie der Intensität des $(1/2 \ / \ 1/2)$ -Reflexes ($E_p = 38 \text{ eV}$); 1500 s nach dem Abschalten der p_{O_2} -Modulation (Betriebsbedingungen vgl. Abb. 6.3): aperiodisches Verhalten

Der Einsatz des Modulators gestattete es erstmals, die exakte Phasenbeziehung zwischen den LEED-Oszillationen und dem sinusförmigen Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks aufzuzeichnen (vgl. Abb. 6.6).

In allen Untersuchungen, welche bei Erregungsamplituden zwischen 8 - 10% und Erregungsfrequenzen von 6,7 - 22 mHz (weitere Betriebsbedingungen vgl. Abb. 6.3) ausgeführt wurden, zeigte es sich, daß beim Vorliegen von harmonischem Entrainment das Minimum des Sauerstoffdrucks mit dem Einsetzen des Anstiegs der LEED-Oszillationen der $c(2 \times 2)$ -Intensität zusammenfiel.

Aus den bisherigen Untersuchungen der kinetischen Instabilitäten der CO -Oxidation an $Pt(100)$ ist bekannt, daß die Maxima der Reaktionsrate (CO_2 -Bildung) und der Austrittsarbeit mit dem Intensitätsmaximum der hex-Phase in der zeitlichen Entwicklung eines Oszillationszyklus etwa zusammenfallen /33,36/.

Der Abbau des schmalen Intensitätsplateaus des $(1/2 \ / \ 1/2)$ -Reflexes hingegen ist demgegenüber um $\sim 1/2$ Oszillationsperiode phasenverschoben (vgl. Abb. 6.2) /36/, da dieses der optimalen Ausbildung der $c(2 \times 2)CO$ -Struktur (unter gegebenen Betriebsbedingungen) auf der unrekonstruierten (1×1) entspricht.

Das Verhalten forcierter Oszillationen dokumentiert sich darin, daß bei minimalem Sauerstoffpartialdruck die Geschwindigkeit der CO -Adsorption gegenüber der Oberflächen-Reaktion dominiert.

Die Feinstruktur der LEED- im Gegensatz zu den $\Delta\varphi$ -Oszillationen erklärt sich u.a. damit, daß der Primärelektronenstrahl nur einen um nahezu zwei Größenordnungen kleineren Ausschnitt der Katalysatoroberfläche und somit lokales Geschehen erfaßt.

Die Messungen wurden mit Hilfe der Magnetfeld-Positionierung des Elektronenstrahls (vgl. 2.4) an verschiedenen Bereichen des Kristalls durchgeführt, wobei identisches Verhalten der Zeitserien beobachtet wurde.

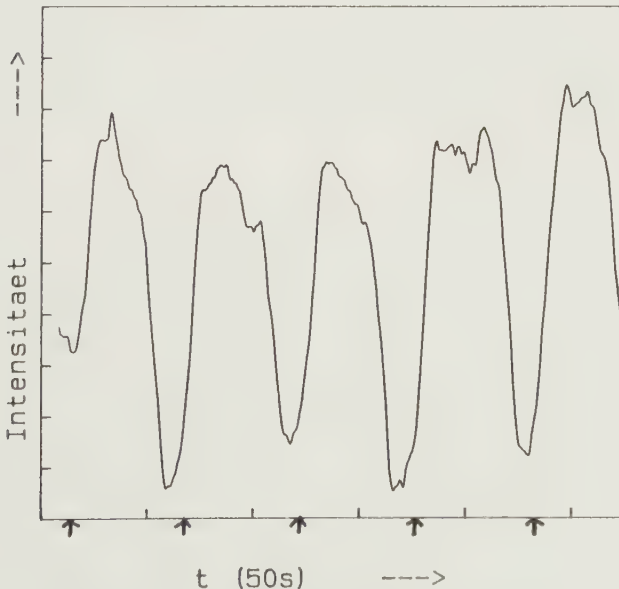


Abb. 6.7 p_{O_2} -Modulation; Aufzeichnung der Intensität des $(1/2 \ / \ 1/2)$ -Reflexes ($E_p = 38$ eV, $T = 514$ K, $\nu_{mod} = 18,2$ mHz, $A_{mod} = 8,0\%$ p_{O_2}): harmonisches Entrainment. Das Minimum der Sauerstoffmodulation fällt mit dem Einsatz des Anstiegs der $c(2 \times 2)$ -Intensität zusammen

Um den experimentell umständlichen Weg der Einstellung von harmonischem Verhalten über die Diagnostik des dynamischen $\Delta\varphi$ -Verhaltens und die damit verbundene Neupositionierung der Katalysatorprobe zu umgehen, wurde bei einer Variation der Modulationsparameter in weiteren Messungen die LEED-Zeitserie als Monitor für Entrainment herangezogen

Abbildung 6.7 zeigt harmonisches Verhalten für $\nu_{\text{mod}} = 18,2 \text{ MHz}$ bei einer Betriebstemperatur von nunmehr 514 K (vgl. Abb. 6.5).

Eine Variation der Erregungsfrequenz zeigt, daß der Übergang zwischen harmonischem und quasiperiodischem Verhalten forcierter Oszillationen sich in der LEED-Zeitserie nicht so scharf dokumentiert, wie in der Aufzeichnung der Austrittsarbeit (vgl. 5.2.2).

Ob sub- bzw. superharmonisches Entrainment, wie in den $\Delta\varphi$ -Messungen beobachtet (5.2), ebenfalls einstellbar ist, müssen weitere Untersuchungen klären, wobei diesen die grundsätzliche experimentelle Schwierigkeit des - gegenüber den $\Delta\varphi$ -Entrainment-Versuchen ($\sim 80 \times 10^{-5} \text{ Torr}$) nur relativ geringen ($\sim 25 \times 10^{-5} \text{ Torr}$) - in Frage kommenden Totaldrucks entgegensteht.

Die Untersuchungen der LEED-Zeitserien belegen also weitgehend identisches Verhalten forcierter Oszillationen in globaler ($\Delta\varphi$) und lokaler Betrachtung (LEED).

6.3 Scanning-LEED-Aufnahmen während des Modulationsbetriebs

Zeitliche Oszillationen sind in vielen Systemen bei Reaktionsführung unter geeigneten experimentellen Bedingungen auch mit einer räumlichen Strukturierung des Geschehens verbunden /159,160/.

Im Rahmen einer derartigen Selbstorganisation wird von chemischen Wellen gesprochen, wie sie besonders eindrucksvoll bei der BZ-Reaktion beobachtet werden können /162/, aber bereits 1896 sind derartige Phänomene von Liesegang erstmals beschrieben worden /163/.

Für die Untersuchung der räumlichen Strukturierung der Katalysatoroberfläche während eines Oszillationszyklus wurde ein erst kürzlich entwickeltes /35/, lateral auflösendes Beugungsverfahren: Scanning-LEED herangezogen.

Wie in 2.4 beschrieben, wird der Primärelektronenstrahl bei geeigneter Superposition sich periodisch ändernder Magnetfelder in zeitlichen Abständen von 1,029 s über den Kristall gerastert und dabei die Intensität des (1/2/1/2)-Reflexes der $c(2 \times 2)CO$ -Struktur für $E_p = 38$ eV in Abständen von 0,100 s unter vorausgehender dreifacher Mittelung aufgezeichnet.

Nach zehn derartigen Linienscans, wobei das Rückspringen des Elektronenstrahls jeweils 0,001 s in Anspruch nimmt, wird der Elektronenstrahl auf den Ausgangspunkt (linke untere Kristallecke) zurückgesetzt.

Innerhalb von 10,39 s wird so ein quadratischer Ausschnitt ($6,5 \times 6,5 \text{ mm}^2$) der Katalysatoroberfläche abgetastet und es liegen somit jeweils hundert Meßpunkte für einen Rasterrahmen, die sogenannte Scanning-LEED-Aufnahme, vor.

Um eine 1:1-Abbildung des Kristalls zu erreichen, wurde das Ablenkungssystem für den Elektronenstrahl mit Magnetfeldrampen linearer Anstiegscharakteristik versehen (vgl. 2.4).

Mit Hilfe eines geeigneten Auswertungsprogramms wurden die durch die Magnetfeldablenkung verursachten Bildverzerrungen durch Selbstnormalisierung eliminiert, und es lag ein dreidimensionales laterales Bild der $c(2 \times 2)$ -Intensitätsverteilung auf der Katalysatoroberfläche vor, deren dynamisches Verhalten so in zeitlichen Inkrementen von 10,39 s untersucht werden konnte.

Infolge der relativ großen zu bewältigenden Datenmengen beträgt unter den gegebenen Scan-Bedingungen aufgrund der Speicherplatzbegrenzung die maximale Aufnahmezeit 436,38 s oder 42 Rasterrahmen, sofern man sich auf das Setzen eines elektronischen Fensters beschränkt.

Bei der Untersuchung des Modulationsverhaltens im Bereich niedriger Entrainment-Frequenzen, z.B. etwa 6,7 mHz (vgl. Abb. 6.3, 6.5), können so maximal nur 2 1/2 Schwingungen aufgezeichnet werden.

Aus diesem Grund wurde nach Variation der Betriebs- und Modulationsparameter die LEED-Zeitserie als Monitor für das Auffinden größerer Entrainment-Frequenzen herangezogen.

Die Zeitserie in Abb. 6.7 dokumentiert harmonisches Verhalten bei 18,2 mHz unter einer Betriebstemperatur von 514 K, wodurch die Voraussetzungen für eine Aufnahme von mindestens 7 Modulationsperioden geschaffen waren.

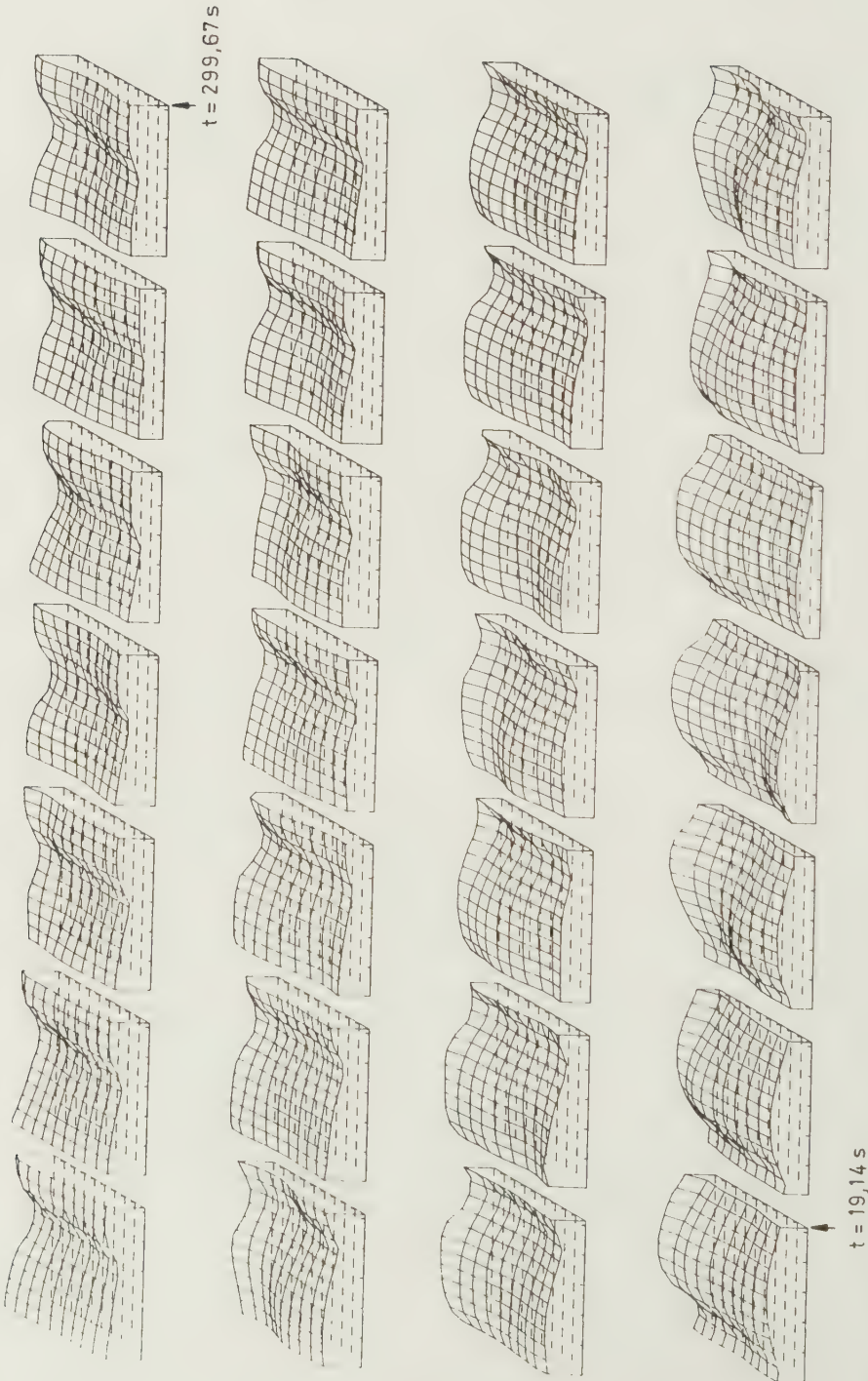


Abb. 6.8 Scanning-LEED-Aufnahme (30 Bilder à 10,39 s; erfäßer Kristallausschnitt: $6,5 \times 6,5 \text{ mm}^2$) von autonomem oszillatorischen Verhalten ($p_{O_2} = 28,7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{\text{tot}} = 30,7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $T = 514 \text{ K}$)

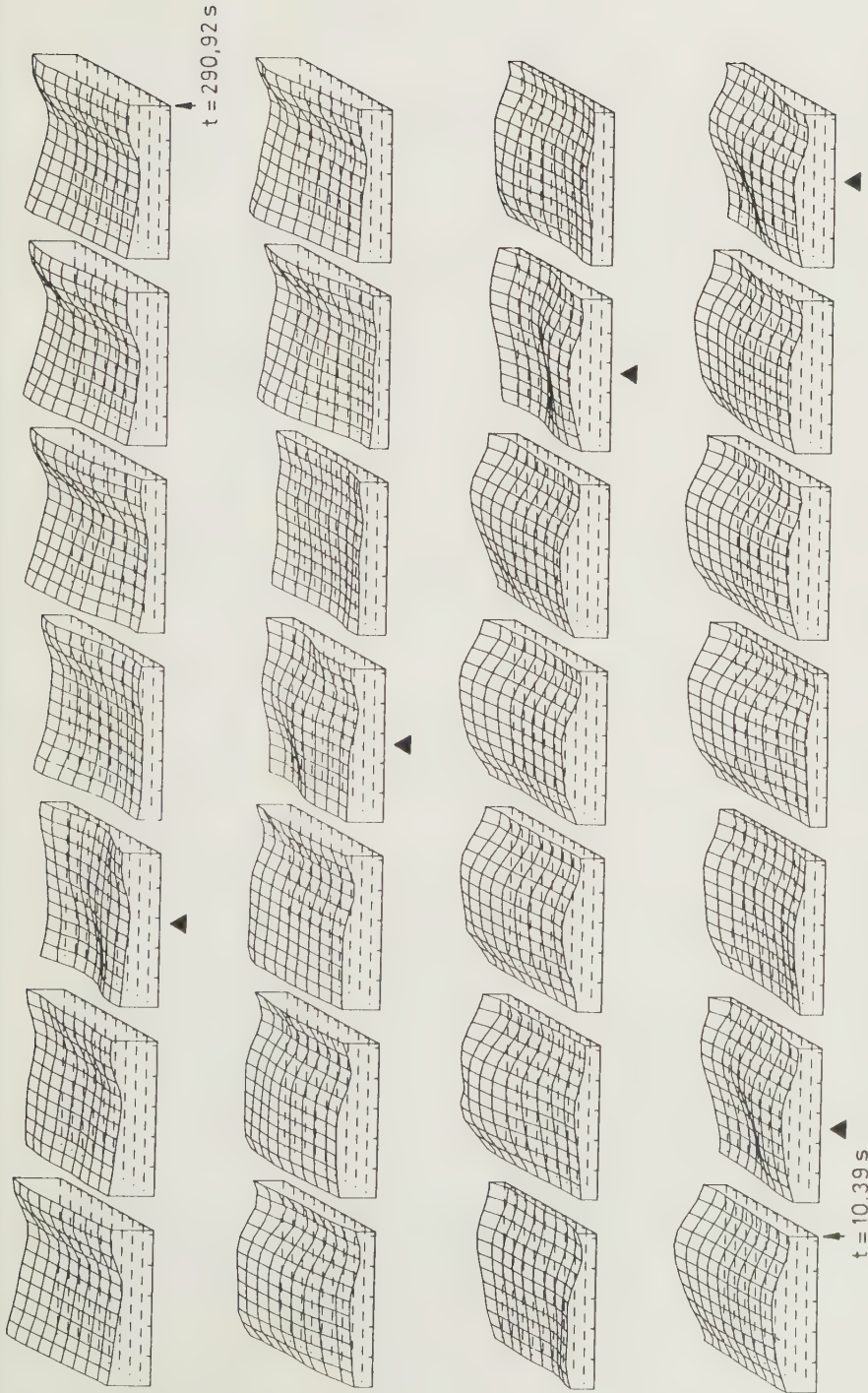


Abb. 6.9 Scanning-LEED-Aufnahme von forciertem oszillatorischen Verhalten ($\nu_{\text{mod}} = 18,2 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 8\% p_0$). Die Maxima der Sauerstoffmodulation (18,73,128,183,238 s) sind mit einem Pfeil gekennzeichnet; weitere Betriebsbedingungen vgl. 6.8

Betrachtet man die entsprechenden Scanning-LEED-Aufnahmen, welche für eine sinusförmige p_{O_2} -Modulation ($\nu_{mod} = 18,2 \text{ mHz}$, $A_{mod} = 8\% p_{O_2}$) für die Betriebsbedingungen: $p_{O_2} = 28,7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $p_{tot} = 30,7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $T = 514 \text{ K}$ erhalten wurden, so stellt man sofort ein geordneteres Verhalten für den Fall der zugeschalteten Erregung fest (Abb. 6.9).

Deutlich ist zu erkennen, daß während des Zeitraums der Aufzeichnung (290,92 s) fünfmal wellenförmiger Abbau der $c(2 \times 2)$ -Struktur erfolgt, der jeweils am oberen Kristallrand einsetzt.

Der Einsatz des wellenartigen Fortschreitens der Phasengrenze fällt mit dem Modulationsmaximum ($p_{O_2, max}$), das in Abb. 6.9 eingezeichnet ist, zusammen bzw. erfolgt unmittelbar darauf (Triggerung).

Bei allen Scanning-LEED-Aufnahmen von forcierten Oszillationen startete dieses Phänomen stets am oberen Kristallrand.

Dies steht im Einklang mit der Überlegung, daß die Sauerstoffadsorption an Defektstellen bevorzugt abläuft und deren Dichte steigt aufgrund der Präparationsbedingungen (vgl. 3.1) zum Kristallrand hin.

Bei einer Modulationsfrequenz von 6,7 mHz ($T = 504 \text{ K}$) wurden Wellengeschwindigkeiten von 0,3 mm/s beobachtet, im vorliegenden Fall ($\nu_{mod} = 18,2 \text{ mHz}$, $T = 514 \text{ K}$) lassen sich 0,6 mm/s angeben.

Der Abbau der $c(2 \times 2)CO$ -Struktur erfolgt also zunächst bei maximalem Sauerstoffangebot an Stellen, an denen die Adsorption durch hohe Defektkonzentration begünstigt ist und geht rasch vonstatten, wie man es von einer autokatalytischen Reaktion erwartet.

Nach der Phase des raschen Abbaus der $c(2 \times 2)CO$ -Struktur erfolgt langsam ein erneuter, mehr oder minder gleichmäßiger Aufbau der CO -Bedeckung.

Beobachtet man das Geschehen etwa 600 s nach Abstellen der Modulation (Abb. 6.8), so ist zu erkennen, daß beim autonomen Verhalten zwar prinzipiell die gleichen Vorgänge: rascher Abbau der $c(2 \times 2)CO$ -Struktur und deren langsame Regeneration auftreten, jedoch dort diese festgelegte Ereignisfolge in zeitlich unregelmäßigen Abständen und auch unterschiedlich ausgeprägt wiederkehren /68/.

Sehr deutlich spiegelt sich dieser Unterschied zwischen autonomem und forciertem Verhalten in den Zeitserien wieder, die sich nach erfolgter Selbstnormalisierung aus dem aufgenommenen Datensatz für die integrale $c(2 \times 2)$ -Intensität pro Rasterahmen (10,39 s) wiedergeben lassen (Abb. 6.10, 6.11).

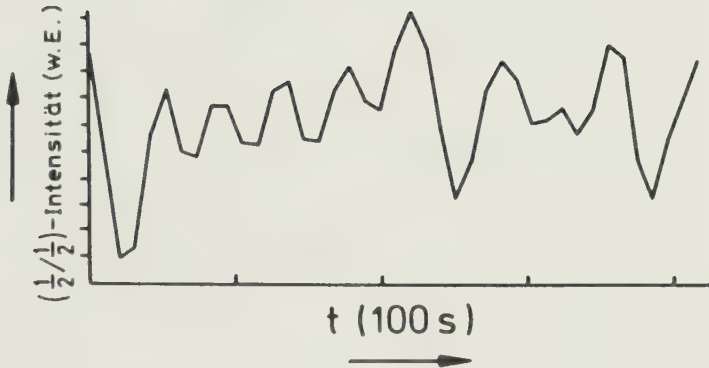


Abb. 6.10 Integrale $c(2 \times 2)$ -Intensität pro aufgenommenem Rasterrahmen: autonome Oszillation (Betriebsbedingungen siehe 6.8)

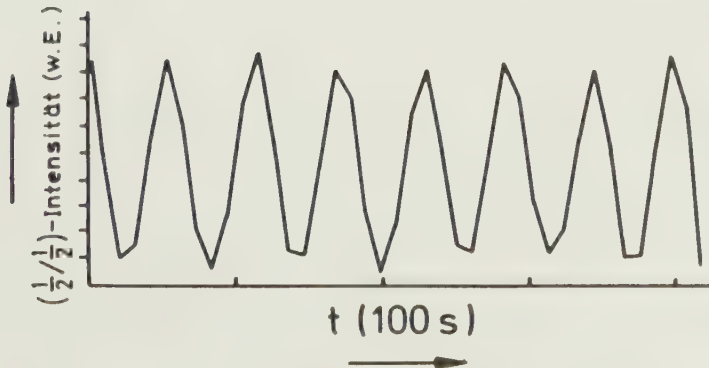


Abb. 6.11 Integrale $c(2 \times 2)$ -Intensität pro aufgenommenem Rasterrahmen: forcierte Oszillationen ($\nu_{\text{mod}} = 18,2 \text{ mHz}$, weitere Betriebs- und Modulationsparameter siehe Abb. 6.7, 6.9)

Während im unmodulierten Fall (Abb. 6.10) spontanes oszillatorisches Verhalten resultiert, kann im Fall von harmonischem Entrainment ein streng periodischer Verlauf beobachtet werden (6.11).

Die Anwendung einer lateral auflösenden oberflächensensitiven Beugungsmethode (Scanning-LEED) belegt, daß beim Vorliegen von harmonischem Verhalten der Durchlauf des Maximums des Sauerstoffpartialdrucks jeweils einen wellenförmigen Abbau (Sauerstoffwelle) der $c(2 \times 2)\text{CO}$ -Struktur einleitet, welcher seinen Ausgangspunkt auf dem Kristall an Stellen hoher Defektkonzentration nimmt. Der sich anschließende Aufbau einer CO-Bedeckung (in geordneter Adsorptionsphase) erfolgt deutlich langsamer. Diese Beobachtungen stehen qualitativ in Übereinstimmung mit den bisherigen Modellbetrachtungen /105/.

Die p_{O_2} -Modulation führt somit zu einer zeitlichen Ordnung der räumlichen Selbstorganisation des Oberflächengeschehens.

7. Zusammenfassung

Die Reaktionsrate der CO-Oxidation am Pt(100)-Kontakt zeigt unter bestimmten Bedingungen ausgeprägtes oszillatorisches Verhalten, das mit dem adsorbatinduzierten Phasenübergang der Oberfläche ((hex $\rightleftharpoons$ (1x1)) einhergeht.

Zur Untersuchung dieses Phänomens der periodischen Änderung der katalytischen Eigenschaften der Pt(100)-Oberfläche war es erforderlich, einen Satz von Betriebsparametern aufzustellen, welcher die gezielte Einstellung von oszillatorischem Langzeitverhalten gestattete.

Die Involvierung weiterer - in der Literatur diskutierter /78/ - Spezies (z.B. Oberflächenoxide) in das Oszillationsgeschehen konnte innerhalb der Nachweisgrenze der Augerspektroskopie für den Bereich des Gesamtdrucks von 10^{-5} - 10^{-4} Torr ($T = 480$ K) im Anschluß an 30stündigen Oszillationsbetrieb ausgeschlossen werden.

Als experimentelle Voraussetzung wurde ein rückkopplungsstabilisiertes Gaseinlaßsystem aufgebaut, das eine Konstanzhaltung der Partialdrücke der Edukte im Promillebereich ebenso gestattete wie deren unabhängige Modulation.

Zur Auswertung und Weiterverarbeitung des umfangreichen Datenmaterials wurde das ΔP -Meßsystem mit einem Mikrocomputer und entsprechender Peripherie ausgerüstet.

Um reproduzierbar stabiles Oszillationsverhalten hoher Amplituden ($A_{\max} = 320$ meV) über Stunden hinweg zu garantieren, war es notwendig, den Einfluß von Kontaminanten zu kontrollieren (vgl. /38,75/).

Als solche erwiesen sich Kohlenwasserstoffe und molekularer Wasserstoff.

Die phänomenologische Wirkung von Wasserstoffzumischung auf das Oszillationsgeschehen äußerte sich in drastischer Reduktion der Amplituden einerseits ($p_{H_2} \sim 10^{-5} p_{\text{tot}}$) und einer auffallenden Steigerung der Oszillationsfrequenz (für $p_{H_2} \sim 0,2\% p_{\text{tot}}$: 100 mHz) andererseits.

Damit waren die experimentellen Voraussetzungen geschaffen, die phänotypische Vielfalt autonomen oszillatorischen Verhaltens, ausgehend von rigoröser Konstanzhaltung der Betriebsparameter p_{O_2} , p_{CO} , T unter Ausschluß von Kontaminanten aufzuzeichnen.

Die Einordnung der auf diese Weise gewonnenen Zeitserien war sodann im Rahmen der Aufstellung von Zustandsdiagrammen oszillatorischen Verhaltens in den Parameterebenen p_{CO}/p_{O_2} sowie p_{CO}/T möglich /38/.

Beim schrittweisen Durchfahren derselben wurde qualitativ identisches Verhalten beobachtet.

Die Oszillationen setzten an den Bereichsgrenzen spontan mit hohen Amplituden ein (harte Bifurkation) und die Frequenz durchläuft innerhalb des Existenzbereichs autonomer Oszillationen ein Maximum. Interpretiert man den Anstieg der Oszillationsfrequenz bei der Durchquerung des p_{CO}/T -Diagramms als Zunahme einer Reaktionsrate, so errechnet sich für die formale Aktivierungsenergie ein Wert, der dem für die Phasenumwandlung (1x1) $\rightarrow$ (hex) vergleichbar ist.

Im Zustandsdiagramm der Parameterebene p_{CO}/T wird der Existenzbereich autonomer Oszillationen von einem geschlossenen Kurvenzug begrenzt, was sich aus der jeweiligen Lage des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts von CO erklärt.

Eine vollständig ausgebildete c(2x2)-Struktur inhibiert die Sauerstoffadsorption an der unteren Bereichsgrenze, andererseits ist die CO-Bedeckung an der oberen T-Grenze zu klein, um Sauerstoff in nennenswertem Umfang reaktiv zu entfernen und damit den Phasenübergang einzuleiten.

Das p_{CO}/p_{O_2} -Diagramm ist demgegenüber zu hohen Drücken der Reaktanden hin für $T = 480$ K offen und mündet in einen kritischen Punkt (p_C : $p_{O_2} = 2,8 \times 10^{-5}$ Torr, $p_{CO} = 2,8 \times 10^{-6}$ Torr).

Der Existenzbereich oszillatorischen Verhaltens ist flankiert von monostabilem Verhalten einer jeweils überwiegenden CO- bzw. Sauerstoffbedeckung. Unterhalb von p_C wird entlang einer scharfen Grenze Bistabilität (Flip-Flop-Verhalten) beobachtet.

Die Form des Zustandsdiagramms in der Parameterebene p_{CO}/p_{O_2} steht in weitgehender Übereinstimmung mit unabhängig von der vorliegenden Arbeit ausgeführten Modellrechnungen /105/.

Während es bei der CO-Oxidation an Pt(100) somit möglich wurde, oszillatorisches Verhalten innerhalb seines Existenzbereiches durch geeignete Wahl von Betriebsparametern reproduzierbar einzustellen, wurde für den Übergang von aperiodischen zu periodischen Oszillationen keine Bereichsgrenze aufgefunden.

Um streng periodisches Verhalten zu erzielen, wurde eine sinusförmige Variation der beiden Betriebsparameter Temperatur und p_{O_2} , letztere unterstützt durch das rückkopplungsstabilisierte Gaseinlaßsystem, zur Systemreizung eingeführt. Sowohl bei der Modulation von T wie auch p_{O_2} resul-

tiert für kleine Erregungsamplituden eine komplexe Synchronisation, die quasiperiodisches, super- und subharmonisches Verhalten einschloß.

Die aus der Rekonstruktion der $\Delta\varphi$ -Zeitreihe gewonnenen zweidimensionalen zeitfreien Phasenraum-Porträts erwiesen sich dabei als geeigneter qualitativer Detektor für residuales Korrelationsverhalten.

Eine Systemreizung mit hoher Erregungsfrequenz zeigte im Vergleich mit dem autonomen Verhalten hinsichtlich der Oszillationsparameter Frequenz und Amplitude ähnliche Eigenschaften, bot jedoch in der Phasenraum-Darstellung ein immer noch unterscheidbares Bild.

Oberhalb eines Schwellenwertes der Erregungsamplitude wurde ausgeprägtes harmonisches Entrainment beobachtet /39/.

Das Transientenverhalten nach Zuschaltung der Erregung klang nach etwa 10-20 Schwingungen des Systems ab, während der durch den gegebenen Satz von Betriebs- und Modulationsparametern festgelegte Phasenwinkel δ zwischen vorausseilender Erregung und forciertem oszillatorischen Verhalten einen stationären Wert erreichte. Die Abhängigkeit dieser Phasenverschiebung von der Modulationsfrequenz zeigte ein erzwungenen Schwingungen geringer Dämpfung analoges Verhalten.

Im Bereich niedriger Erregungsfrequenzen (4 - 40 mHz) wurde im p_{O_2} -Modulationsbetrieb eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz aufgefunden, welche für $\nu_{\text{mod}} = 15,0$ mHz mit einem Phasenwinkel von $\pi/2$, einem nur aus einem einzigen Koeffizienten bestehenden Frequenzspektrum der Fourier-Analyse und unmittelbar flankierendem subharmonischen Verhalten einherging.

Analoges Verhalten ist 1983 beim Studium des BZ-Oszillators im CSTR-Betrieb erstmals beschrieben und als "chemische Resonanz" bezeichnet worden. Die asymmetrische Form autonomer Oszillationen, die in der raschen Abreaktion der CO-Bedeckung sowie deren langsamer Regeneration begründet liegt, wurde durch sinusförmige Modulation der Betriebsparameter p_{O_2}, T nur geringfügig symmetrisiert.

Durch den Einsatz eines bezüglich der Flankensteilheit variablen dreiecksförmigen Erregungsprofils konnte eine charakteristische Prägung der Form der forcierten Oszillationen für die p_{O_2} -Modulation erzielt werden.

In situ LEED-Untersuchungen unter den experimentellen Bedingungen des Betriebs an der Hoch-, Feinvakuums-grenze zeigen im Falle von harmonischem ΔP -Entrainment eine Korrelation des lokalen mit dem des globalen, von der Kelvin-Sonde erfaßten Oberflächengeschehens.

Neben identischem Frequenzverhalten zeigte es sich, daß das Minimum der p_{O_2} -Modulation mit dem Anstieg der Intensität der $c(2 \times 2)CO$ -Struktur verknüpft ist, was im Einklang mit den Modellvorstellungen steht.

Durch Anwendung einer lateral auflösenden oberflächensensitiven Beugungsmethode (Scanning-LEED) gelang es sodann, in Form einer Serie von 2D-Aufnahmen der Intensität der $c(2 \times 2)CO$ -Struktur die Evolution von autonomem und forciertem oszillatorischen Verhalten über einen Zeitraum von 440 s hinweg aufzuzeichnen /68/.

Das Maximum der p_{O_2} -Modulation triggert dabei den Einsatz eines wellenförmig über die Katalysatoroberfläche verlaufenden Abbaus der CO -Bedeckung.

Dieses Phänomen wird unter identischen Betriebsbedingungen auch im Fall autonomer Oszillationen beobachtet, tritt dort jedoch spontan und nicht so ausgeprägt auf.

Die Tatsache, daß der Abbau immer am Kristallrand einsetzt, wird auf dem Hintergrund der dort erhöhten Defektkonzentration und damit lokal begünstigter Sauerstoffadsorption verständlich.

Es wurde der Versuch unternommen, das autonome und modulierte Oszillationsverhalten der CO -Oxidation an $Pt(100)$ insoweit in den Griff zu bekommen, wie es zur Gewinnung verläßlicher Ausgangsdaten für eine anstehende Modellierung einerseits und für das Studium der Phänomenologie des Synchronisationsverhaltens eines heterogenen chemischen Oszillators andererseits notwendig erschien.

8. Literaturverzeichnis

- /1/ G. Ertl, Angew. Chem. 88, 423 (1976)
- /2/ F. Delanny, "Charakterization of Heterogenous Catalysts", Marcel Dekker, New York - Basel (1984)
- /3/ R. Schwankner, M. Eiswirth, Umschau 85, 471 (1985)
- /4/ G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim (1973)
- /5/ G.A. Somorjai, in "Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis", Berlin (West) 2 - 6 July 1984, Vol. I, 113, Frankfurt/-Main (1984)
- /6/ W.D. Mroß, Chem.-Ing.-Tech., 54, 33 (1982)
- /7/ G. Ertl, Nachr. Chem. Techn. Lab., 31, 178 (1983)
- /8/ G. Ertl, D. Prigge, R. Schloegl, M. Weiss, J. of Cat. 79, 359 (1983)
- /9/ G. Ertl, in "Catalysis, Science and Technology" (Hrsg. J.R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1983) Vol. 4, S. 209
- /10/ T. Engel, G. Ertl, J. Chem. Phys., 69, 1267 (1978)
- /11/ A.T. Winfree, J. Chem. Educ., 61, 661 (1984)
- /12/ R.M. Noyes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 295 (1980)
- /13/ T.S. Briggs, W.C. Rauscher, J. Chem. Educ., 50, 496 (1973)
- /14/ K. Bar-Eli, W. Geiseler, J. Phys. Chem., 87, 3769 (1983)
- /15/ H. Weigel, Dissertation Univ. Bremen (1980)
- /16/ V.D. Belyaer, M.M. Slin'ko, M.G. Slin'ko, in "Proceedings of the 6th International Congress of the Chemical Society" (Hrsg., G.C. Bond, P.B. Wells and F.C. Tompkins) London (1976) S. 758
- /17/ Z. Kurtanek, M. Sheintuch, D. Lass, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 374 (1980)
- /18/ J.R. Brown, G.A. D'Netto, R.A. Schmitz in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger) Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 122
- /19/ P.G. Lignola, V. Caprio, A. Insola, G. Mondini, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 369 (1980)
- /20/ M.M. Slin'ko, A.A. Ukharskii, in "Proceedings of the 18th International Congress on Catalysis", Berlin (West) 2 - 6 July 1984, Vol. III, 243, Frankfurt/Main (1984)
- /21/ N.I. Jaeger, K. Möller, P.J. Plath, Z. Naturforsch., 36a, 1012 (1981)
- /22/ W. Keil, E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 377 (1980)

- /23/ E. Wicke, P. Kummann, W. Keil, J. Schiefner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 315 (1980)
- /24/ D. Böcker, E. Wicke, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger) Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985), S. 122
- /25/ J.E. Turner, B.C. Sales, M.B. Maple, Surf. Sci., 103, 54 (1981); 109, 591 (1981); 114, 381 (1982)
- /26/ N.I.Jaeger, P.J.Plath, E. van Raaij, Z. Naturforsch., 36a, 395 (1981)
- /27/ D.T. Lynch, S.E. Wanke, J. of Cat., 88, 333 (1984); 88, 345 (1984)
- /28/ D. Barowski, R. Haul, K. Kretschmer, Surf. Sci., 107, L 329 (1981)
- /29/ K. Möller, Dissertation Univ. Bremen (1984)
- /30/ D. Böcker, Dissertation Univ. Münster (1984)
- /31/ W. Adloch, H.-G. Lintz, Z. Phys. Chem., 103, 207 (1976)
- /32/ R. Schwankner, "Laseranwendungen in der Experimentalchemie - Ein Praktikum", Carl Hanser, München - Wien - Zürich (1978)
- /33/ G. Ertl, P.R. Norton, J. Rüstig, Phys. Rev. Lett., 49, 177 (1982)
- /34/ J. Rüstig, Dissertation Univ. München (1982)
- /35/ M.P.Cox, G. Ertl, R. Imbihl, Phys. Rev. Lett., 54, 1725 (1985)
- /36/ M.P.Cox, G. Ertl, R. Imbihl, J. Rüstig, Surf. Sci., 134, L 527 (1983)
- /37/ R. Imbihl, Dissertation Univ. München (1984)
- /38/ M. Eiswirth, R. Schwankner, G. Ertl, Ztschr. Phys. Chem. (im Druck)
- /39/ R. Schwankner, M. Eiswirth, G. Ertl (in Vorber.)
- /40/ E. Koberstein, ChiuZ, 18, 37 (1984)
- /41/ K.Dialer (et.al.) "Reaktionstechnik heterogener Gasreaktionen", DE-CHEMA Kurs-Handbuch, Frankfurt/Main (1984)
- /42/ E. Glaube, Chem.-Ing.-Tech., 56, 343 (1984)
- /43/ D. Dreyer, Dissertation TH Darmstadt (1980)
- /44/ P. Möller, Diplomarbeit Univ. München (1985)
- /45/ Manual 195 - 107167B - 9/83, MKS Instruments, Burlington, MA
- /46/ Manual 195 - 107360B - 8/83, MKS Instruments, Burlington, MA
- /47/ N.D. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B, 3, 1215 (1971)
- /48/ G. Wedler, "Adsorption", Verlag Chemie, Weinheim (1970)
- /49/ R. Nathan, B.J. Hopkins, J. of Physics, E 7, 851 (1974)
- /50/ J.L. Taylor, W.H. Weinberg, J. Vac. Sci. Technol., 15, 1811 (1978)
- /51/ R.A.Barker, T.E.Fetter, S.Semancik, P.J.Estrup, J. Vac. Sci. Technol 17, 755 (1980)
- /52/ Lord Kelvin, Phil. Mag., 46, 82 (1892)

- /53/ H.A. Engelhardt, P. Feulner, H. Pfnür, D. Menzel, J. Phys. E 10, 1133 (1977)
- /54/ P.P. Craig, V. Radeka, Rev. Sci. Instrum., 41, 258 (1970)
- /55/ W.A. Zisman, Rev. Sci. Instrum., 3, 367 (1932)
- /56/ G. Ertl, D. Küppers, Ber. Bunsenges., 75, 1017 (1971)
- /57/ "Magnetic/Electrostatic Shields", Manual 128-129, Magnetic Shield Division Perfection Mica. Co. (1984)
- /58/ R. Schwankner, M. Eiswirth, PdN - Ch., 34, 39 (1985)
- /59/ L. de Broglie, Phil. Mag., 47, 446 (1924)
- /60/ J.B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, Academic Press, New York (1974)
- /61/ C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München (1973)
- /62/ S. Danner, MNU, 32, 464 (1979)
- /63/ R.J. Behm, Dissertation Univ. München (1980)
- /64/ P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz, K. Müller, Appl. Phys., 9, 247 (1976)
- /65/ E. Lang, P. Heilmann, G. Hanko, K. Heinz, K. Müller, Appl. Phys., 19, 287 (1979)
- /66/ M.G. Lagally, J.A. Martin, Rev. Sci. Instrum., 54, 1273 (1983)
- /67/ K. Heinz, K. Müller, T. Engel, K.-H. Rieder, in "Structural Studies of Surfaces", Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1982)
- /68/ R. Schwankner, M. Eiswirth, G. Ertl (in Vorber.)
- /69/ A.O. Rankine, Proc. Phys. Soc. (London), 46, 14 (1934)
- /70/ H. Herz, H. Conrad, J. Küppers, J. Phys., E 12, 369 (1979)
- /71/ J.C. Chaston, Plat. Met. Rev., 15, 122 (1971)
- /72/ J.C. Chaston, Plat. Met. Rev., 8, 50 (1984)
- /73/ J.C. Chaston, Plat. Met. Rev., 9, 51 (1965)
- /74/ P.R. Norton, Privatmitteilung
- /75/ P.R.Norton, P.E.Binder, K.Griffiths, T.E.Jackman, J.A.Danes, J. Chem. Phys., 80, 3859 (1984)
- /76/ H.P. Bonzel, A.M. Franken, G. Pirug, Surf. Sci., 104, 625 (1976)
- /77/ P.R. Norton, K. Griffiths, P.E. Binder, Surf. Sci., 138, 125 (1984)
- /78/ R.C.Yeates, J.E. Turner, A.J. Gellman, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 149, 175 (1985)
- /79/ H. Niehus, G. Comsa, Surf. Sci., 102, L 14 (1981)
- /80/ G.E.McGuire, "Auger Electron Spectroscopy Reference Manual", Plenum, New York (1979)
- /81/ H.E. Bauer, R.W. Schmid, H. Seiler, J. Phys., E 15, 277 (1982)

- /82/ L. Davis, N.C. McDonald, P.W. Pamberg, G.E. Rach, R.E. Weber, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy" (1976)
- /83/ D. Briggs, M.P. Seah, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley, Chichester - New York - Brisbane - Toronto - Singapur (1983)
- /84/ M. Schubert, R. Erdmann, gas aktuell, 20 (1969)
- /85/ Messer Griesheim GmbH, persönliche Mitteilung
- /86/ R.L. Burwell, G.L. Haller, K.C. Taylor, J.F. Read, Adv. Catal., 20, 1 (1969)
- /87/ A. Zecchina, E. Garrone, G. Ghiotti, C. Morterra, E. Borello, Phys. Chem., 79, 966 (1975)
- /88/ H.J. Lugo, J.H. Lunsford, J. of Cat., 91, 155 (1985)
- /89/ Kontrollzertifikate: Kohlenstoffmonoxid 4.7; Sauerstoff 5.0, Mitteilung: Linde AG, Unterschleißheim (1985)
- /90/ K. Christmann, Habilitationsschrift Univ. München (1978)
- /91/ K.E. Lu, R.R. Rye, Surf. Sci., 45, 677 (1974)
- /92/ M.A. Barteau, E.J. Ko, R.J. Madix, Surf. Sci., 102, 99 (1981)
- /93/ C.R. Helms, H.P. Bonzel, S. Kelemen, J. Chem. Phys., 65, 1973 (1976)
- /94/ P.R. Norton, in "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis IV - Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis" (Hrsg., D.A. King, D.P. Woodruff), Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York (1982)
- /95/ T. Engel, G. Ertl, in "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis" (Hrsg., D.A. King, D.P. Woodruff) Elsevier, New York, Vol. 4, 573 (1982)
- /96/ M.A. Barteau, E.J. Ko, R.J. Madix, Surf. Sci., 104, 161 (1981)
- /97/ R. Imbihl, M.P. Cox and G. Ertl (im Druck)
- /98/ M. Eiswirth, R. Schwankner and G. Ertl (in Vorber.)
- /99/ M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartos, G.A. Somorjai, Surf. Sci., 103, 218 (1981)
- /100/ R.J. Behm, P.A. Thiel, P.R. Norton, G. Ertl, J. Chem. Phys., 78 (1983) 1 7437, 11 7448
- /101/ R.J. Behm, P.A. Thiel, P.R. Norton, P.E. Binder, Surf. Sci., 147, 19 (1984)
- /102/ T.E. Jackman, K. Griffiths, J.A. Davies, P.R. Norton, J. Chem. Phys., 79, 3529 (1983)
- /103/ G. Kneringer, F.P. Netzer, Surf. Sci., 49, 125 (1975)
- /104/ G. Pirug, G. Broden, H.P. Bonzel, Chem. Phys. Lett., 73, 306 (1980)

- /105/ R. Imbühl, M.P. Cox, G. Ertl, J. Chem. Phys., 83, 1578 (1985)
- /106/ A.E. Morgan, G.A. Somorjai, J. Chem. Phys., 51, 3309 (1969)
- /107/ R.J. Behm, W. Hösler, E. Ritter, G. Binnig (in Vorber.)
- /108/ W. Hösler, E. Ritter, R.J. Behm (in Vorber.)
- /109/ G. Ertl, Surf. Sci., 152/153, 328 (1985)
- /110/ R.M. Noyes, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger), Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 13
- /111/ U.F. Franck, Angew. Chem., 90, 1 (1978)
- /112/ U.F. Franck, Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 84, 334 (1980)
- /113/ P.R. Norton, K. Griffiths, P. Binder, Surf. Sci., 138, (1984) 125
- /114/ K. Bar-Eli, in "Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics" (Hrsg., C. Vidal, A. Pacault), Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1981)
- /115/ J. Boissonade, P. De Kepper, J. Phys. Chem., 84, 501 (1980)
- /116/ P. De Kepper, J. Boissonade, J. Chem. Phys., 75, 189 (1981)
- /117/ K. Heinz, E. Lang, K. Strauss, K. Müller, Appl. Surf. Sci., 11/12, 611 (1982)
- /118/ W. Ebeling, "Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen", Teubner Leipzig (1976)
- /119/ P. Lamba, J.L. Hudson, Chem. Eng. Comm., 32, 369 (1985)
- /120/ J.L. Hudson, J.C. Mankin, J. Chem. Phys., 74, 6171 (1981)
- /121/ J.S. Turner, J.-C. Roux, W.D. McCormick, H.L. Swinney, Phys. Lett., 85 A, 9 (1981)
- /122/ J.R. Epstein, J. Phys. Chem., 88, 187 (1984)
- /123/ H. Haken, "Advanced Synergetics", Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1983)
- /124/ H. Haken, "Synergetics", Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1977)
- /125/ F. Takens, in "Lecture Notes in Mathematics", 898, (Hrsg., D.A. Rand L.S. Young), Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1981)
- /126/ C. Nicolis, G. Nicolis, Phys. Bl., 41, 5 (1985)
- /127/ C. Nicolis, G. Nicolis, Tellus, 33, 225 (1981)
- /128/ A.W.M. Dress, M. Gerhardt, N.I. Jaeger, P.J. Plath, H. Schuster, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger) Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 122
- /129/ H.L. Swinney, Physica 7 D, 3 (1985)
- /130/ R. Shaw, Z. Naturforsch., 36a, 80 (1981)
- /131/ O. Rössler, Z. Naturforsch., 31a, 1664 (1976)

- /132/ N.H. Packard, J.P. Crutchfield, J.D. Farmer, R.S. Shaw, Phys. Rev. Lett., 45, 712 (1980)
- /133/ R.A. Schmitz, K.R. Granziani, J.L. Hudson, J. Chem. Phys., 67, 3040 (1977)
- /134/ K. Showalter, R.M. Noyes, K. Bar-Eli, J. Chem. Phys., 69, 2514 (1978)
- /135/ H.G. Schuster, "Deterministic Chaos", Physik-Verlag, Weinheim (1984)
- /136/ A. Renken, Chem.-Ing.-Tech., 54, 571 (1982)
- /137/ E.D. Gilles, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 323 (1980)
- /138/ W. Geiseler, Nachr. Chem. Tech. u. Lab., 33, 15 (1985)
- /139/ J.C. Mankin, J.L. Hudson, Chem. Eng. Sci., 39, 1807 (1984)
- /140/ F. Buchholtz, F.W. Schneider, JACS, 105, 7450 (1983)
- /141/ M. Marek, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger) Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 105
- /142/ T.W. Taylor, W. Geiseler, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N. I. Jaeger); Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 122
- /143/ A. Sommerfeld, "Mechanik", Akademische Verlagsges., Leipzig (1948)
- /144/ L.F. Olsen, H. Degn, Natur, 267, 177 (1977)
- /145/ N.I. Jaeger, P.J. Plath, P. Svensson, in "Temporal Order" (Hrsg. L. Rensing, N.I. Jaeger), Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 96
- /146/ W. Geiseler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 86, 721 (1982)
- /147/ F. Buchholtz, A. Freund, F.W. Schneider, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger), Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1983) S. 116
- /148/ L. Rensing, W. Schill, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger), Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 226
- /149/ J.J. Strozier, Jr., G.J. Cosgrove, D.A. Fischer, Surf. Sci., 82, 481 (1979); Surf. Sci., 87, 161 (1979)
- /150/ K. Bar-Eli, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger), Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 126
- /151/ P. Rehms, J. Ross, J. Chem. Phys., 78, 3747 (1983)
- /152/ H. Engel-Herbert, W. Ebeling, H. Herzel, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger), Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 144
- /153/ P. Rehms, W. Vance, J. Ross, J. Chem. Phys., 80, 3373 (1984)

- /154/ N.I Jaeger, P.J. Plath, Nqo Quoc Quyen, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger), Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 103
- /155/ N.I. Jaeger, K. Müller, P.J. Plath, in "Temporal Order" (Hrsg., L. Rensing, N.I. Jaeger), Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo (1985) S. 96
- /156/ M. Alamgir, J.R. Epstein, J. Phys. Chem., 88, 2848 (1984)
- /157/ J. Feimer, A. Jain, R. Hudgins, P. Silveston, Chem. Engng. Sci., 37, 1797 (1982)
- /158/ A. Barrie, in "Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy" (Hrsg., D. Briggs), Heyden, London (1977) S. 84
- /159/ D. Gurel, O. Gurel, "Oscillations in Chemical Reactions", Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1983)
- /160/ A. Pacault, C. Vidal (Hrsg.), "Synergetics - Far from Equilibrium", Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1979)
- /161/ C. Vidal, A. Pacault, in "Evolution of Order and Chaos" (Hrsg., H. Haken), Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1984) S. 74
- /162/ M.L. Smoes, in "Dynamics of Synergetic Systems" (Hrsg., H. Haken), Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1980)
- /163/ R.E. Liesegang, Phot. Arch., 21, 221 (1896)
- /164/ U. Breymann, Elektronik 8, 82 (1981)
- /165/ K. Bar-Eli, W. Geisler, J. Phys. Chem. 87, 1352 (1983)

Tabellarischer Lebenslauf

16. September 1958	geboren in Traunstein als Sohn des Kameramannes Josef Schwankner und seiner Ehefrau Erna Schwankner (geb. Drexel)
1964 - 1968	Grundschule (Kath. Knabenvolksschule) in Traunstein
1969 - 1977	Besuch des Chiemgau-Gymnasiums (mathemat.-naturw. Zweig) in Traunstein
Mai 1977	Abitur
November 1977	Beginn des Chemie-Studiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München als Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes
Juli 1980	Diplom-Vorprüfung
November 1982	mündliche Diplom-Hauptprüfung an der Universität München
Januar 1983	Diplomarbeit am Forschungsreaktor der TUM (Garching): "Eine neue Methode zur Direktbestimmung geringster Plutoniumkonzentrationen in aquatischen Systemen" unter der Leitung von Prof. Dr. F. Baumgärtner und Prof. Dr. E. Winnacker (WASAG-Stipendium)
Juli 1983	Diplom-Chemiker
August 1983	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München
September 1983 - August 1985	Promotionsstipendium der Stiftung "Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie"

